Band 149 Dezember 1956 Heft 2–3

KOLLOID ZEITSCHRIFT

ZEITSCHRIFT FÜR REINE UND ANGEWANDTE KOLLOIDWISSENSCHAFT
EINSCHLIESSLICH DER MAKROMOLEKULAREN SUBSTANZEN

Organ für die Veröffentlichungen der Kolloid-Gesellschaft. Zur Zeit vereinigt mit den **Kolloid-Beiheften**

Herausgegeben von

F. HORST MÜLLER MARBURG/LAHN
JOACHIM STAUFF FRANKFURT/MAIN

Patentteil: **J. REITSTÖTTER,** München

INHALT

Originalarbeiten

Tewari, S. N., (Agra, India), Studies on the Nature of Hydrated Zinc Oxide. Part II. Dependence of the character of the hydrated oxide on the conditions of precipitation and on age and the adsorption of hydrogen and hydroxyl ions by different samples of the amphoteric oxide (with 5 tables) 65

Aus dem Kunststoff-Laboratorium der Hackethal-Draht- und Kabel-Werke Aktiengesellschaft, Hannover

Hartmann, A., Über die katalytische Beschleunigung der thermischen Chlorwasserstoff-Abspaltung aus Polyvinylchlorid (mit 5 Abbildungen und 1 Tabelle) 67

Aus dem Institut für Physikalische Chemie der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg

Steffens, H. und F. Sauerwald, Die Verfolgung der Polykondensation von Perlon durch Messung der Schmelzviskosität und der Lösungsviskosität sowie dabei auftretende Periodizitäten und Bewegungseinflüsse. (Viskositätsmessungen XI) (mit 10 Abbildungen und 2 Tabellen) . . 73

Aus dem Institut für technische Physik der Technischen Hochschule Darmstadt

Kaiser, R., Orientierung in gedehnten und getemperten Polyäthylen-Folien (mit 11 Abbildungen in 46 Einzeldarstellungen und 2 Tabellen) 84

From the Rothamsted Experimental Station, Harpenden, Herts., (England); and University of Granada (Spain)

MacEwan, Douglas M. C., Fourier Transform Methods for Studying Scattering from Lammellar Systems. I. A direct method for analysing interstratified Mixtures (with 8 figures in 14 details and 5 tables) 96

Packter, A., (London, England), Studies in the Rheology of Clay-Water Systems. Part I. The Viscosity of Sodium Montmorillonite Sols (with 4 figures and 4 tables) 109

Aus dem Laboratorium für Physik und Chemie der Grenzflächen, Kirchheim-Bolanden, Pfalz

Wolf, K. L. und E. Bischoff, Über eine Anomalie des Grenzschicht-Potentials bei Dioxan-Wasser-Gemischen (mit 5 Abbildungen und 1 Tabelle) 116

Fortsetzung siehe 2. Umschlagseite

VERLAG VON DR. DIETRICH STEINKOPFF · DARMSTADT

Mit 55 Abbildungen in 98 Einzeldarstellungen und 22 Tabellen

Postverlagsort: Darmstadt

Aus dem Institut für landwirtschaftliches Versuchs- und Untersuchungswesen Leipzig, der Deutschen Akademie der Landwirtschaftswissenschaften zu Berlin und dem Phys.-chem. Institut der Universität Leipzig

Markert, Susanne und G. Langhammer, Beobachtungen über den Einfluß atmosphärischer Vorgänge auf die Schutzkolloidreaktion von Agrarsolen mit Kongorubin (mit 4 Abbildungen) 119

Wissenschaftliche Kurzberichte

From the Dept. of Colloid Science, University of Cambridge und Cavendish Laboratory, University of Cambridge (England)

Ottewill, R. H. and R. W. Horne, An Electron Microscope Examination of Silver and Silver Iodide Sols of Small Particle Size (with 2 micrographs) 122

Aus dem Zentral Laboratorium TNO, Delft (Holland)

Leeuwerik, J., Über die Auslösung des Bruchvorganges in sphärolithischen Hochpolymeren (mit 4 Abbildungen) 123

Aus dem Institut für Kolloidchemie und Kolloidtechnologie der Eötvös Loránd Universität Budapest (Ungarn)

Buzágh, A. und E. Wolfram, Bestimmung der Haftfähigkeit von Flüssigkeiten an festen Körpern mit der Abreißwinkelmethode (mit 2 Tabellen) 125

Aus dem Scientific Research Institute, Ltd., Hongo Tokyo (Japan)

Yamaguchi, S., Thixotrope Schutzschicht bei Metallen 125

Aus dem Labor für Hochpolymere der Philipps-Universität Marburg/Lahn

Müller, F. H. und A. Engelter, Zur Frage reversibler thermischer Effekte bei Deformation von Hochpolymeren (mit 2 Abbildungen in 4 Einzeldarstellungen) . 126

Eichborn, Johann-Ludwig v. (Karlsruhe), Beziehung zwischen Dampfadsorption und Benetzung und Bestätigung von Rehbinder-Effekten der Beeinflussung mechanischer Festigkeit durch Grenzflächenaktivität von Dämpfen 128

Tagungsberichte

Krum, F. (Marburg/Lahn), Bericht über die gemeinsame Tagung des Fachausschusses Physik der Hochpolymeren im VDPG und der Fachgruppe Kunststoffe und Kautschuk der GDCh in Bad Nauheim, April 1956 129

Buchbesprechungen 131

Zur Besprechung eingegangene Bücher . . 137

Referate 138

1. Geschichtliches und Biographisches . . 138
2. Grundwissenschaften 138
3. Grenzflächenerscheinungen 146
4. Kolloide Systeme 147
5. Makromolekulare Substanzen 151
6. Experimentelle Methodik 166
7. Kunststoffe u. Kautschuk 169
8. Textilien und Faserstoffe 172
10. Nahrungsmittel und Gärungserzeugnisse 172
11. Agrikulturchemie und Schädlingsbekämpfung 172
14. Keramik, Ton, Zement, Glas, anorganische Farbstoffe 174
15. Metallforschung 174
16. Schmiermittel und Brennstoffe 175
17. Anstriche, Lacke, Harze, Wachse . . . 176
19. Industrielle Verfahrenstechnik 176

Berichtigungen 176

Autorenregister 177

Sachregister 195

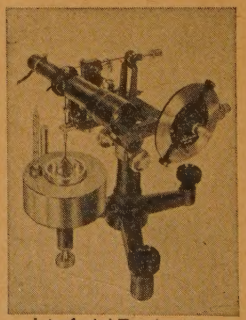
Gesucht werden:

Kolloid-Zeitschrift
Bände 16, 79, 81, 82, 86, 89–95, 99, 100, 109,
135 (evtl. nur Heft 1),
140 (evtl. nur Heft 2–3)

Kolloid-Beihefte
Bände 7, 51–54

Angebote erbeten an:

Verlag Dr. Dietrich Steinkopff
Darmstadt · Holzhofallee 35



Interfacial-Tensiometer
nach Lecomte du Noüy

KRÜSS

Mikro-Photometer
Monochromatoren
Spektrographen
Spektroskope
Kolorimeter
Tensiometer
Photometer

A. KRÜSS
HAMBURG 39a

An die Bezieher der Kolloid-Zeitschrift!

Die ständige Zunahme wissenschaftlicher Forschung führt zu einem derartigen Anwachsen wissenschaftlicher Arbeiten, daß das Manuskriptmaterial für den Original- und Referateteil der Kolloid-Zeitschrift bei dem bisherigen Umfang nicht mehr aufgenommen werden kann. Vor allem sollte das bisherige Prinzip kurzer Publikationsfristen erhalten bleiben, abgesehen von dem gleichzeitigen Ziel eines weiteren systematischen Ausbaus der Zeitschrift. Um also allen Wünschen der Autoren wie der Bezieher nach **aktueller** *Berichterstattung gerecht zu werden, ist eine Erweiterung des Umfanges um einen Band pro Jahr unumgänglich.*

Ab Band 150 (d. h. ab 1. Januar 1957) *soll deshalb die* **Kolloid-Zeitschrift jährlich in 6 Bänden** *statt wie bisher in 5 erscheinen. Um eine gleichmäßige Verteilung des Inhalts zu erreichen, soll der* **Umfang des Einzelheftes** *von bisher 4 auf* **6 Druckbogen** *(= 96 Seiten) erhöht werden. Dabei werden künftig je* **2 Hefte zu einem Band** *zusammengefaßt, so daß also der* **Umfang pro Band unverändert** *bleibt. Durch diese Neuordnung verteilen sich die 6 Bände der Zeitschrift künftig wieder gleichmäßig auf die 12 Monate des Jahres. Die* **effektive Umfangserweiterung** *beträgt also* **12 Druckbogen pro Jahr** *(damit erreicht die Zeitschrift einen Gesamtumfang von 1152 Seiten statt bisher 960 Seiten pro Jahr).* **Register und Einbanddecken** *werden künftig* **für je 3 Bände** *hergestellt, wodurch das* **Einbinden rationeller und billiger** *gestaltet werden kann.*

Der **Abonnementspreis** *beträgt weiter* **unverändert DM 24,— pro Band** *zuzüglich Porto, der* **Preis für die Einbanddecken** *wie bisher je DM 3,50.*

HERAUSGEBER UND VERLAG DER KOLLOID-ZEITSCHRIFT

MITTEILUNGEN
DER
KOLLOID-GESELLSCHAFT

Vorsitzender: Prof. Dr. H. Erbring, Köln-Brück, Wiehler Straße 7 — Geschäftsstelle: Köln-Brück, Wiehler Straße 7

Zahlung erbeten an: Kolloid-Gesellschaft e.V.
Postscheckkonto Dortmund Nr. 82473

Neue Folge Nr. 23

November 1956

Ehrungen

Prof. Dr. J. H. de Boer, Central Laboratorium der Staatsmijen in Limburg Geleen (Holland), wurde „in Anerkennung seiner hervorragenden Arbeiten zur Aufdeckung und Klärung zahlreicher Einzelprobleme der Elektronenemission und der Katalyse und seiner Darstellung der Zusammenhänge zwischen den verschiedensten Erscheinungen der Oberflächenchemie und -physik" zum Dr. rer. nat. E. h. der T. H. Hannover ernannt.

Walter Freudenberg, Weinheim-Bergstraße, Ehrensenator der T.H. Darmstadt, Inhaber der Firma Carl Freudenberg KG., wurde der Dr. Sc. h. c. der Universität Leeds in Anerkennung seiner Verdienste auf dem Gebiet der Gerberei verliehen.

Prof. Dr. R. Vieweg, Präsident der Physikalisch-Techn. Bundesanstalt Braunschweig, bekannt durch seine Arbeiten auf dem Kunststoffgebiet, Mitglied des Senats der Deutschen Forschungsgemeinschaft, Vorsitzender des Deutschen Verbandes Technisch-Wissenschaftlicher Vereine, wurde von der T.H. Darmstadt die Würde eines Dr. Ing. E. h. verliehen.

Geburtstage

Prof. Dr. phil. Dr. Ing. E. h. J. Eggert, Vorstand des Photographischen Instituts des E.T.H. Zürich, ehem. Leiter der wissenschaftlichen Laboratorien der Filmfabrik Wolfen, feierte am 1. August seinen 65. Geburtstag.

Dr. med. h. c., Dr. phil. h. c. Ferdinand Springer, Verlagsbuchhändler, Mitinhaber des durch seine Publikationen auf naturwissenschaftlichem Gebiet bekannten Springer-Verlages Berlin–Göttingen–Heidelberg, feierte am 29. August seinen 75. Geburtstag.

Ernennungen und Berufungen

Dr. Ing. S. Balke, Bundesminister für Atomfragen, Bonn, wurde von der Universität München zum Honorarprofessor für das Fach „Chemiewirtschaft" in der Naturwissenschaftlichen Fakultät ernannt.

Prof. Dr. H. Brockmann, Direktor des Organ.-chem. Inst. der Universität Göttingen, hat einen Ruf auf das Ordinariat für Organische Chemie an der Universität Hamburg als Nachfolger von Prof. Schlubach erhalten.

Dr. U. Franck, Priv. Dozent für Physikalische Chemie an der Universität Göttingen, hat einen Ruf auf das Extraordinariat für Elektrochemie an der T. H. Darmstadt angenommen und wurde zum ao. Prof. ernannt.

Prof. Dr. U. Hofmann, Inh. des Lehrstuhles für Anorganische Chemie am Eduard-Zintl-Institut der T. H. Darmstadt, hat einen Ruf auf das Ordinariat für Anorganische Chemie und Elektrochemie an die T. H. Aachen als Nachfolger von Prof. Schwarz erhalten.

Dr. Ing. R. Houwink, zuletzt Generaldirektor der Rubber-Stichting Delft (Holland), bekannt durch Arbeiten auf dem Kunststoffgebiet, wurde zum Technischen Direktor des „Reactor-Centrums Nederland" ernannt.

Prof. Dr. E. Kordes, Bonn, wurde eine o. Professur für Strukturchemie an der Universität Bonn verliehen. Er war bis 1953 o. Professor an der Universität Jena. – Die Berufung auf den ordentlichen Lehrstuhl für physikalische Chemie an der T. H. Braunschweig erhielt Prof. Dr. E. Cordes-Braunschweig (nicht Bonn, wie in Nr. 22 zu lesen ist). Wir bitten, die Verwechslung zu entschuldigen.

Verstorben

Prof. Dr. Ing. H. von Borries, Honorarprofessor an der Medizinischen Akademie Düsseldorf, o. Prof. an der T. H. Aachen, Geschäftsführender Vorsitzender der Deutschen Gesellschaft für Elektronenmikroskopie, am 17. Juli 1956 im 51. Lebensjahr.

Dr. B. Jacobi, Marl/Westf., langjähriges Mitglied unserer Gesellschaft, am 4. August im Alter von 58 Jahren.

Prof. Dr. E. Kuss, Duisburg, Ehrendoktor der Universitäten Münster und München, der T. H. Karlsruhe, Honorarprofessor der T. H. Aachen, Gastprofessor am Polytechnic. Institute of Brooklyn, von 1947 bis 1955 Schatzmeister der GDCh, von 1953 bis 1955 erster Vorsitzender der Deutschen Bunsengesellschaft, am 17. Juni im Alter von 67 Jahren.

Dr. med. h. c., Dr. phil. h. c. E. Leitz, Ehrensenator der Universitäten Marburg und Köln, der Technischen Hochschulen Karlsruhe und Darmstadt, Seniorchef der Leitz-Werke Wetzlar, am 15. Juni im Alter von 85 Jahren.

Dr. Ing., Dr. rer. nat. E. h. H. Maurach, Frankfurt/M., geschäftsführendes Vorstandsmitglied der Deutschen Glastechnischen Gesellschaft e. V., Ehrensenator der T. H. Darmstadt, Inhaber der Otto-Schott-Denkmünze, am 9. Juli im Alter von 76 Jahren.

Prof. Dr. C. Neuberg, Dr. med. h. c., Dr. Ing. E. h., Dr. jur. h. c., Dr. med. h. c., früher Direktor des K. W. I. für Biochemie, Berlin Dahlem, Gründer der „Biochemischen Zeitschrift", die von 1906 bis 1936 unter seiner Leitung stand, seit 1940 Professor für Biochemie am New York Medical College, Inhaber verschiedener Medaillen, am 30. Mai im Alter von 78 Jahren.

Termine

18.–24 November 1956

Europäische Föderation für Korrosion.:
1. Kongreß.
Ort: Paris

22. Nov. – 3. Dezember 1956

Treffen für Chemische Technik und IVe Salon de la Chimie.
Ort: Paris

16.–17. April 1957

Deutsches Kuratorium für Aerosolforschung.:
3. Aerosolkongreß.
Ort: Bad Lippspringe.
Thema: *Neue Ergebnisse der Aerosolforschung.*
Vortragsanmeldungen (Redezeit 15 Min.) an Generalsekretariat, Bad Lippspringe/Westf., Arnimuspark 3a, *bis 1. 12. 1956* erbeten.

25.–26. April 1957

VDI-Fachgruppe Staubtechnik des Vereins Deutscher Ingenieure, Düsseldorf:
„Nutzstaube, ihre Herstellung, Eigenschaften und Verwendung".
Ort: Hamburg

18.–24. Juli 1957

XVI. Internationaler Kongreß für reine und angewandte Chemie.
Ort: Paris

Termine für 1957 der Arbeitsgemeinschaft Getreideforschung e. V., Detmold

Anfang Mai	Stärke-Tagung
4.– 6. Juni	Getreidechemiker-Tagung
24.–26. September	Bäckerei-Tagung
16.–18. Oktober	Müllerei-Tagung

Neue Mitglieder

Dr. Friedrich Blasberg, Wuppertal-Elberfeld, Am Langenbruch 25.

Fa. Dyckerhoff, Portland-Zementwerke Aktiengesellschaft, Wiesbaden.

JENAer GLASWERK SCHOTT & GEN., Mainz, Hattenbergstraße.

Prof. Dr. Hans Schmidt, Freiburg/Br., Weiherhofstr. 5.

Verhandlungsberichte der Kolloid-Gesellschaft

(Sonderausgaben der Kolloid-Zeitschrift)

Folgende Nachkriegsbände sind noch lieferbar:

Band 15. **Kolloid-Tagung Köln 1951**
IV, 227 Seiten mit 177 Abb. 1952. Kart. DM 30,—

Band 16. **Kräfte und Strukturen bei Kolloiden** (Hamburg 1953)
IV, 174 Seiten mit 196 Abb. 1954. Kart. DM 26,—

Band 17. **Grenzflächenprobleme und Reaktionen im kolloiden Zustand**
(Bad Oeynhausen 1955)
IV, 176 Seiten mit 144 Abb. 1956. Kart. DM 26,—

VERLAG VON DR. DIETRICH STEINKOPFF · DARMSTADT

Für den Inhalt verantwortlich: Prof. Dr. H. Erbring, Köln-Brück, Wiehler Straße 7

KOLLOID-ZEITSCHRIFT
zur Zeit vereinigt mit den Kolloid-Beiheften
Band 149 November-Dezember 1956 Heft 2–3

Studies on the Nature of Hydrated Zinc Oxide. Part II

Dependence of the character of the hydrated oxide on the conditions of precipitation and on age and the adsorption of hydrogen and hydroxyl ions by different samples of the amphoteric oxide

*S. N. Tewari (Agra, India)**)*

With 5 tables

(Received January 10, 1956)

In a previous communication (1) of this series it has been shown that the samples of the hydrated oxide of zinc having different chemical character can be obtained by regulating the conditions of the precipitation, viz., the temperature and the amount of alkali used for precipitation.

The difference in the chemical reactivity of the samples can be attributed not only to the variation in the physical character alone but are also guided by the amphoteric nature of the hydroxide which depends on the conditions of precipitation. Heating and ageing also seem to influence the size and character of the particles. It is well known that the adsorptive capacity of the chromium hydroxide decreases on ageing, and that the initial decrease in adsorption with age of the hydroxide obtained in the cold is more marked or prominent, whereas this decrease in adsorptive power with age, in the hot exhibits a gradual decrease with no sudden change.

According to Recoura (2) the decreased activity of the hydrous oxides with age, is due to a "gradual change in the physical character of the particles". Our work on hydrous oxides (3, 4, 5, 6) has conclusively proved and established the fact that besides this factor the character of the hydrated oxide is also dependent on the conditions of precipitation. The acidic or basic nature of an amphoteric oxide is intimately connected with the medium in which the precipitation is taking place. Thus in presence of excess of alkali the hydroxide behaves more as an acidic oxide while in deficient alkali the basic properties are predominant. Ageing and heating diminish the surface activity of the hydroxide and lead to the mutual neutralization of the acidic and basic properties, resulting in the formation of an inert product.

In this communication the quantitative studies on the adsorption of hydrogen and hydroxyl ions by different samples of the hydrated zinc oxide have been described.

Experimental

Three samples X, Y & Z of zinc hydroxide were obtained by adding different quantities of standard solution of chemically pure caustic soda to a fixed volume of E. Merck sample of the zinc chloride solution.

The samples X′, Y′ and Z′ of the hydrated oxide of zinc were prepared at a temperature of 50° C using the same concentrations of Zn^{++} and OH' ions.

*) Hill House, 84, Civil Lines, Agra (India).

Table 1

Temperature 25° C

100 ml of $ZnCl_2$ solution ≡ 147.3 ml of 3.01-M NaOH solution

Sample	Volume of $ZnCl_2$	Volume of NaOH	Remarks
X	100 ml	162.0 ml	10% Excess alkali
Y	100 ml	147.3 ml	Equivalent alkali
Z	100 ml	132.5 ml	10% Deficient alkali

The above samples of hydrous oxides of zinc were precipitated in Jena glass bottles which were kept in a constant temperature bath. The experimental study for the adsorption of hydrogen and hydroxyl ions was done by taking 10 ml of the above prepared suspensions of the hydrous oxides in several 100 ml measuring flasks. To these, different measured amounts of standard solutions of sulphuric acid or caustic soda were added. The amount of the acid or alkali in the supernatant liquid was estimated by titration employing a microburette. A blank experiment for the determination of free OH' ions in the 10 ml suspension of the hydroxide was also made. This was accounted for the original concentration of acid or alkali in the system. The difference between the initial and final amounts of acid or alkali gave the amount adsorbed by the precipitate of the hydrous oxide of zinc. The effect of age was also noted.

In the following tables some of the quantitative data for the adsorption of hydrogen and hydroxyl ions by the different samples of the hydrated zinc oxide at two different temperatures are recorded:

Table 2

Temperature 25° C

Adsorption of hydrogen ions in mgM ions

Ageing	Hydrous oxides of zinc samples		
	X	Y	Z
15 minutes	1.404	0.978	0.918
3 hrs	1.284	0.879	0.798
8 hrs	1.204	0.759	0.718
24 hrs	1.144	0.699	0.598

Table 3

Temperature 50° C

Adsorption of hydrogen ions in mgM ions

Ageing	Hydrous oxides of zinc samples		
	X′	Y′	Z′
15 minutes	1.291	0.940	0.758
3 hrs	1.192	0.860	0.638
8 hrs	0.991	0.660	0.438
24 hrs	0.962	0.540	0.298

From the above observations it is evident that samples of zinc hydroxide precipitated by an excess amount of alkali have the greatest adsorptive capacity for the hydrogen ions whereas that precipitated by deficient alkali has a lesser affinity for hydrogen ions. Increase of temperature or ageing decreases the adsorption capacity of the hydrated oxide.

Table 4

Temperature 25° C

Adsorption of hydroxyl ions in mgM ions

Ageing	Hydrous oxides of zinc samples X	Y	Z
15 minutes	0.453	0.505	0.869
3 hrs	0.404	0.459	0.769
8 hrs	0.380	0.419	0.699
24 hrs	0.368	0.404	0.649

Table 5

Temperature 50° C

Adsorption of hydroxyl ions in mgM ions

Ageing	Hydrous oxides of zinc samples X′	Y′	Z′
15 minutes	0.437	0.475	0.741
3 hrs	0.390	0.419	0.695
8 hrs	0.339	0.383	0.639
24 hrs	0.206	0.357	0.608

It is observed that the samples of zinc hydroxide precipitated by an excess amount of alkali have the least adsorptive capacity for the hydroxyl ions whereas that precipitated by deficient amount of alkali has a greater affinity for hydroxylions. In creaseof temperature or ageing decreases the adsorptive capacity of the hydrated oxide.

Discussion

A perusual of the above data throws light on the fact that the character of the zinc hydroxide precipitated by the addition of alkali to a soluble zinc salt is intimately connected with the conditions of precipitation, viz., the temperature of precipitation, the amount of alkali used for precipitation and the age of the precipitated hydroxide. This behaviour of zinc-hydroxide can be explained by considering the hydroxide to be amphoteric in nature, which property has amply been justified by the work Gayer and Garatt (7) in the case of nickelous hydroxide.

Hydrous zinc oxide prepared at two temperatures shows a difference in adsorptive capacity. The decreased adsorptive capacity of the hydrous oxide at higher temperature may be attributed to the phenomenon of rapid ageing.

Considering the above mentioned facts and proceeding on similar lines, the following reactions have been suggested to occur on the surface of zinc hydroxide, because of its amphoteric nature:

$$Zn(OH)_2 \leftrightharpoons Zn(OH)^* + OH' \quad (I)$$
$$Zn(OH)^* \leftrightharpoons ZnO + H^* \quad (II)$$
$$H^* + OH' \leftrightharpoons H_2O \quad (III)$$

According to above scheme, in equation (I) the zinc hydroxide behaves as a base, and in equation (II) H^+ ions liberated showing the acidic character of the hydroxide. In equation (III) the neutralization of acid and basic properties of the hydrated oxide is shown resulting in the liberation of water with the formation of ZnO, which is chemically inert. Naturally in a sample precipitated with less alkali the basic character will be more prominent and hydroxyl ions will be preferentially adsorbed, whereas in a sample with acid character, precipitated with excess alkali, hydrogen ions will be adsorbed in large quantities.

The result presented in table II to V further (8) bring out an important conclusion that the ageing of hydrous oxides of zinc becomes more prominent for the samples precipitated by excess of alkali for both the hydrogen and hydroxyl ions. It should be mentioned here that for the formation of an inert variety of the hydrated zinc oxide, the best condition will be when the dissociation according to (I) and (II) are equally prominent. Remembering the fact that hydrated zinc oxide is more basic than acidic in character, the dissociation according to equation (II) has to be sufficiently pronounced to produce a chemically inert sample of the hydrated oxide, and this is only possible, when the hydrated oxide is in contact with an alkaline medium.

Summary

Three samples of hydrated zinc oxide have been precipitated with (1) 10% deficient alkali (2) just equivalent and (3) 10% excess alkali. The adsorption of hydrogen and hydroxyl ions by these three samples have been studied at two different temperatures. It has been found that adsorption of hydroxyl ions is maximum with sample (1) whereas sample (3) adsorbs hydrogen ions preferentiably. Ageing and heating decreases the adsorption of hydrogen and hydroxyl ions. Ageing is more prominent for sample (3).

The effect of ageing of the different samples has been explained from the amphoteric behaviour of the hydrated zinc oxide.

Zusammenfassung

Drei Proben von hydratisiertem Zinkoxyd wurden mit 10% Unterschuß (1) mit äquivalenter Menge (2) und mit 10% Überschuß (3) an Alkali ausgefällt. Die Adsorption von Wasserstoff und Hydroxylionen wurde an diesen Proben bei zwei verschiedenen Temperaturen untersucht. Probe 1 adsorbiert die Hydroxylionen maximal, während Probe 3 bevorzugt den Wasserstoff adsorbiert. Altern und Erhitzen vermindert die Adsorption, Alterung ist besonders für die Probe 3 aus-

geprägt. Der Effekt der Alterung der verschiedenen Proben wurde wiederum durch den amphoteren Charakter des Zinkoxyds erklärt.

References

1) Tewari, S. N., Kolloid-Z. **138**, 89 (1954).
2) Recoura, Ann. Chim. phys. (6), **10**, 60 (1887); Compt. rend. **120**, 1335 (1895).
3) Tewari, S. N. and S. Ghosh, Proc. Nat. Acad. Sci. **19** A, 167 (1950).
4) Tewari, S. N. and S. Ghosh, Ibid. **20** A, 43 (1951).
5) Tewari, S. N. and S. Ghosh, Kolloid-Z. **124**, 69 (1951).
6) Tewari, S. N. and S. Ghosh, Kolloid-Z. **127**, 27 (1952).
7) Gayer and Garatt, J. Amer. Chem. Soc. **71**, 2973 (1949).
8) Tewari, S. N., A. K. Dey and S. Ghosh, Z. anorg. allg. Chem. **271**, 150 (1953).

Aus dem Kunststoff-Laboratorium der Hackethal-Draht- und Kabel-Werke Aktiengesellschaft, Hannover

Über die katalytische Beschleunigung der thermischen Chlorwasserstoff-Abspaltung aus Polyvinylchlorid

Von A. Hartmann

Mit 5 Abbildungen und 1 Tabelle

(Eingegangen am 21. März 1956)

I.

Vor einiger Zeit hatten wir über Messungen der thermischen Chlorwasserstoff-Abspaltung aus Polyvinylchlorid (PVC) bei verschiedenen Temperaturen berichtet (1).

Die thermische Zersetzung wurde dabei in Anwesenheit sogenannter Stabilisatoren verfolgt, indem bei erhöhter Versuchstemperatur (100—190° C) die elektrische Leitfähigkeit einer Materialprobe in Abhängigkeit von der Versuchszeit festgehalten wurde[1]). Auf diese Weise konnte gezeigt werden, daß

1. die HCl-Abspaltungsgeschwindigkeit nicht von der Art und Dosierung des zugesetzten Blei- oder Zinnstabilisators beeinflußt wird, letztere hinsichtlich der HCl-Abspaltungsreaktion vielmehr lediglich als HCl-Acceptoren wirken;

2. die Temperaturabhängigkeit der HCl-Abspaltungs-Geschwindigkeit im untersuchten Temperaturbereich von 100—190° C sich mit Hilfe der van't Hoffschen Gleichung darstellen läßt und die Aktivierungsenergie der Abspaltungsreaktion sich dabei zu 29 kcal/Mol ergibt.

Nun sind schon seit längerer Zeit Beobachtungen bekannt, die darauf hindeuten, daß die HCl-Abspaltung aus PVC katalytisch beschleunigt werden kann.

So konnten Drusedow und Gibbs (2) mit Hilfe einer anderen als der oben erwähnten Versuchseinrichtung einwandfrei feststellen, daß Sauerstoff die HCl-Abspaltung wesentlich zu beschleunigen vermag[2]). Andererseits wurde vielfach vermutet (3), (4), daß die Gegenwart von freiem HCl imstande sei, die weitere HCl-Abspaltung katalytisch zu beschleunigen und daß die Wirkung der als Stabilisatoren eingesetzten Metall-Verbindungen eben darauf beruht, daß letztere durch thermische Zersetzung entstandenen Chlorwasserstoff binden und so eine autokatalytische Beschleunigung der Reaktion verhindern.

Drusedow und Gibbs (2) konnten aber bereits zeigen, daß unter Stickstoff-Atmosphäre die Gegenwart von freiem Chlorwasserstoff keinen Einfluß auf die Geschwindigkeit der weiteren HCl-Entwicklung erkennen läßt, hingegen glaubten sie auf Grund ihrer Versuche, eine katalytische Wirkung von HCl in Anwesenheit von Sauerstoff annehmen zu können. Etwas später stellte dann jedoch E. J. Arlman (5) fest, daß sowohl unter Sauerstoff- als auch unter Stickstoff-Atmosphäre eine katalytische Wirkung freien Chlorwasserstoffs nicht nachzuweisen ist.

Der gleiche Autor kam im Verlauf weiterer Untersuchungen vielmehr zu der Folgerung, daß es außer Sauerstoff einerseits Eisenverbindungen, andererseits aber auch in Radikale zerfallende Stoffe (z. B. Benzoylperoxyd) sind, die die thermische HCl-Abspaltung katalytisch zu beschleunigen vermögen.

Diese Beobachtungen erscheinen zweifellos dazu angetan, nähere Aufschlüsse über den Verlauf der HCl-Abspaltungsreaktion im einzelnen zu liefern. Da speziell zur Frage der Wirkung von Verbindungen des Eisens und anderer Metalle noch wenig experimentelles Material bekannt ist, möchten wir im folgenden einige von uns erhaltene Ergebnisse mitteilen.

II.

Die HCl-Abspaltungsgeschwindigkeit C_{HCl} wurde von uns nach der eingangs bereits erwähnten Methode ermittelt (1). Als PVC

[1]) Ausführliche Schilderung s. loc. cit. (1). Es sei hier bemerkt, daß die angewandte Methode unseres Erachtens im wesentlichen die im Innern des Materials stattfindende Zersetzung mißt, so daß die Einwirkung des an den Flächen der PVC-Folie vorhandenen Luft-Sauerstoffes in erster Näherung unberücksichtigt bleiben darf. Die unten mitgeteilten Ergebnisse zeigen fernerhin, daß eine Beeinflussung der Zersetzung des PVC durch die Stahlplatten des Kondensators in Gegenwart noch unverbrauchten Stabilisators nicht zu befürchten ist, da selbst ein Gehalt von 0,1% Fe_2O_3 in der PVC-Mischung noch keine Zunahme der HCl-Entwicklungsgeschwindigkeit erkennen läßt, solange unverbrauchter Stabilisator zugegen ist.

[2]) Einige von A. E. Newkirk (9) schon im Jahre 1946 mitgeteilte Meßreihen zeigen gleichfalls die beschleunigende Wirkung von Luft-Sauerstoff.

wurde in allen Fällen Vestolit S 70[3]) verwendet, und zwar entstammte dieses der gleichen Fertigungscharge wie das in unserer früheren Mitteilung (1) verwendete Material, so daß die Ergebnisse untereinander verglichen werden können. Sämtliche untersuchten Mischungen enthielten neben den angegebenen Zusätzen 30 Gew.% Dioctylphthalat.

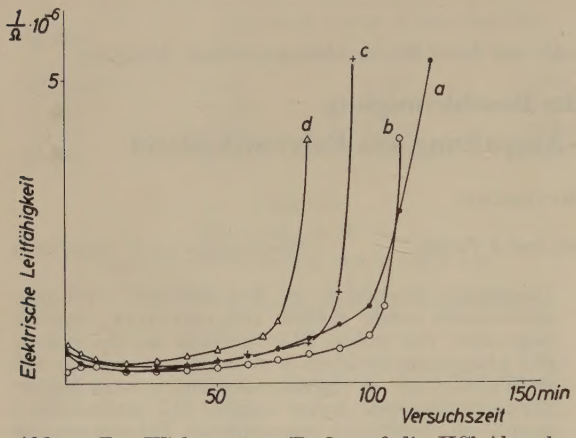


Abb. 1. Zur Wirkung von Fe_2O_3 auf die HCl-Abspaltungsgeschwindigkeit von PVC-Mischungen. Stabilisatorgehalt 1% tribas. Bleisulfat ($PbSO_4 \cdot 3\,PbO \cdot H_2O$). a) Ohne Fe_2O_3; b) 0,1% Fe_2O_3; c) 0,2% Fe_2O_3; d) 0,3% Fe_2O_3; Versuchstemperatur 170° C

Abb. 1 zeigt die an PVC-Material (Stabilisierung 1% tribasisches Bleisulfat) mit steigendem Zusatz an Fe_2O_3[4]) erhaltenen Ergebnisse. Die aus der Länge des fast horizontalen Kurvenastes unter Berücksichtigung der verwendeten Stabilisatormenge berechnete HCl-Abspaltungsgeschwindigkeit wird von kleinen Fe_2O_3-Zusätzen (0,1—0,2%) noch kaum beeinflußt. Erst 0,3% Fe_2O_3 bewirken eine deutliche Steigerung der HCl-Abspaltungsgeschwindigkeit, wie aus der Verkürzung des waagerechten Kurvenastes zu ersehen ist.

In Abb. 2 und 3 hingegen sind einige Meßreihen dargestellt, die die recht ausgeprägte Wirkung von Eisen-III-stearat, $FeCl_3$ und $ZnCl_2$ auf die HCl-Abspaltungsgeschwindigkeit demonstrieren.

Die tabellarische Übersicht enthält die aus den jeweiligen Versuchsdaten berechnete HCl-Abspaltungsgeschwindigkeit C_{HCl} in Millimol HCl/MolVinylchlorid · Std., während die Abb. 4 und 5 die Temperaturabhängigkeit von C_{HCl} in Anwesenheit der untersuchten Fe- und Zn-Verbindungen wiedergeben. In den genannten Abbildungen ist ferner zum Vergleich die seinerzeit (1) von uns für C_{HCl} in Abwesenheit von Katalysatoren ermittelte Kurve eingezeichnet.

Zunächst seien die mit $FeCl_3$ als Mischungszusatz erhaltenen C_{HCl}-Werte betrachtet. Es ist aus der Tabelle leicht ersichtlich, daß diese bei gleichem $FeCl_3$-Gehalt nicht nur von der Versuchstemperatur, sondern auch in

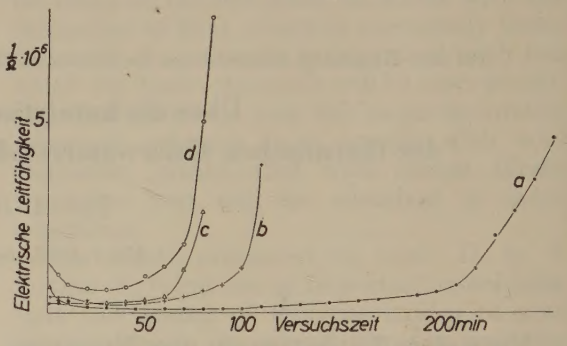


Abb. 2. Zur Wirkung von $FeCl_3$ und Fe(III)-stearat auf die HCl-Abspaltungsgeschwindigkeit von PVC-Mischungen. Stabilisatorgehalt wie Abb. 1. — a) Ohne Zusatz von Fe(III)-Verbindungen; b) 0,2% Fe(III)-stearat; c) 1% Fe(III)-stearat; d) 0,05% $FeCl_3$; Versuchstemperatur 160° C

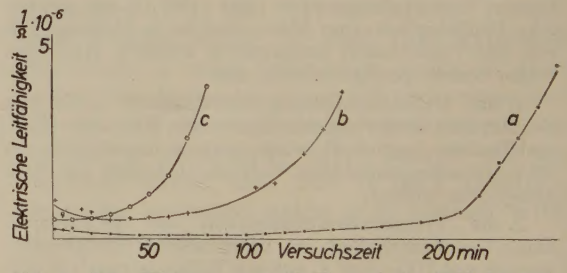


Abb. 3. Zur Wirkung von $ZnCl_2$ auf die HCl-Abspaltungsgeschwindigkeit von PVC-Mischungen. Stabilisatorgehalt wie Abb. 1. — a) Ohne $ZnCl_2$; b) 0,03% $ZnCl_2$; c) 0,05% $ZnCl_2$; Versuchstemperatur 160° C

erheblichem Maße von der in der Mischung enthaltenen Stabilisatormenge abhängen. Beim Stabilisatorgehalt von 3% ist das zugesetzte $FeCl_3$ weit weniger wirksam als bei einem Gehalt an tribasischem Bleisulfat von 1%. Wir möchten dies so deuten, daß zwischen dem im PVC fein verteilten basischen Bleisulfat und $FeCl_3$ ein teilweiser Umsatz[5]) stattfindet, der zu katalytisch unwirksamem Fe_2O_3 führt und die Menge des zur Verfügung stehenden, katalytisch wirksamen $FeCl_3$ stark vermindert. Letztere — und mit ihr die

[3]) Hersteller Chemische Werke Hüls AG.

[4]) Es wurde ein feinteiliges Fe_2O_3 verwendet, wie es als Pigment-Farbe im Handel ist.

[5]) Der Umsatz wird deshalb in den ins Auge zu fassenden Zeiträumen nur unvollständig stattfinden, weil es sich ja hier um eine heterogene Reaktion handelt, die durch die mangelhafte Diffusion in dem hochviskosen PVC-Material stark behindert wird.

Tabelle 1.
Zusammenfassung der Meßergebnisse

Versuchstemperatur in °C	Stabilisatorgehalt in Gew.%	Gehalt an Fe- bzw. Zn-Verbindungen in Gew.%	Zur Bindung von HCl verfügbare Pb-Milli-Äquivalente[1]) pro Mol Vinylchlorid	Gemessene Haltezeit in Std.	C_{HCl} in Millimol HCl pro Mol Vinylchlorid · Std.
160	1% $PbSO_4 \cdot 3\,PbO \cdot H_2O$	—	$6 \cdot 0{,}915 = 5{,}49$	3,5	1,57
160	„	0,05 $FeCl_3$	4,65	0,9	5,2
150	„	„	4,65	2,0	2,3
140	„	„	4,65	3,9	1,2
120	„	„	4,65	ca. 23,0	ca. 0,2
150	„	0,10 $FeCl_3$	3,81	0,67	5,7
140	„	„	3,81	1,25	3,0
130	„	„	3,81	2,17	1,75
120	„	„	3,81	4,33	0,88
170	3% $PbSO_4 \cdot 3\,PbO \cdot H_2O$	„	15,27	2,5	6,1
160	„	„	15,27	5,5	2,8
170	1% $PbSO_4 \cdot 3\,PbO \cdot H_2O$	0,2 Fe(III)-Stearat	$6 \cdot 0{,}915 = 5{,}49$	0,66	8,3
160	„	„	„	1,42	3,9
150	„	„	„	3,0	1,8
140	„	„	„	6,0	0,91
120	„	„	„	20,0	0,27
160	„	0,5 Fe(III)-Stearat	„	1,1	5,0
150	„	„	„	2,5	2,2
160	„	1,0 Fe(III)-Stearat	„	1,0	5,5
150	„	„	„	1,9	2,9
140	„	„	„	4,2	1,3
120	„	„	„	23,4	0,23
170	„	0,03 $ZnCl_2$	5,49	ca. 0,6	ca. 9,1
160	„	„	5,49	1,67	3,3
150	„	„	5,49	3,34	1,64
160	„	0,05 $ZnCl_2$	5,49	0,75	7,3
150	„	„	5,49	1,33	4,1
140	„	„	5,49	3,3	1,66
160	3% $PbSO_4 \cdot 3\,PbO \cdot H_2O$	„	17,0	ca. 3,0	ca. 5,7
140	1% $PbSO_4 \cdot 3\,PbO \cdot H_2O$	0,1 $ZnCl_2$	5,49	0,75	7,3
130	„	„	5,49	1,67	3,3
120	„	„	5,49	3,84	1,43
170	3% $PbSO_4 \cdot 3\,PbO \cdot H_2O$	0,1 $ZnCl_2$	17,0	ca. 0,75	23,0
160	„	„	17,0	1,60	10,6
150	„	„	17,0	3,00	5,7

[1]) Bei der Auswertung der in Gegenwart von $FeCl_3$ durchgeführten Versuche wurden vom vorgegebenen Stabilisatorgehalt die in Form von $FeCl_3$ zugefügten Cl-Äquivalente abgezogen, da die Ergebnisse einen — allerdings unvollständigen — Umsatz zwischen PbO und $FeCl_3$ wahrscheinlich erscheinen lassen. Die entsprechenden Daten für C_{HCl} stellen daher Mindestwerte dar. Die Lage der Kurven $\lg C_{HCl} = f(1/T)$ (Abb. 4) wird durch diese Korrektur nur unwesentlich verändert.

Größe von C_{HCl} — wird dann um so geringer sein, je mehr basisches Bleisulfat zum Umsatz zur Verfügung steht.

Umgekehrt wäre die oben festgestellte, erst bei einem Fe_2O_3-Gehalt von 0,3% deutlich werdende Erhöhung des C_{HCl}-Wertes dann so zu verstehen, daß der durch thermische Zersetzung entstandene Chlorwasserstoff einerseits vom basischen Bleisulfat abfangegen wird, andererseits aber auch mit Fe_2O_3 unter Bildung des katalytisch wirksamen $FeCl_3$ reagieren kann. Ist die Menge des basischen Bleisulfates um vieles größer als die des Fe_2O_3, so wird der Chlorwasserstoff gleich nach seiner Entstehung vom basischen Bleisulfat abgefangen, noch ehe eine Reaktion zwischen HCl und Fe_2O_3 stattfinden kann, und damit die Bildung von $FeCl_3$ praktisch völlig unterdrückt. Erst wenn Fe_2O_3 und das Bleisulfat in etwa ver-

gleichbarer Menge vorhanden sind, kann die Bildung von $FeCl_3$ in merklichem Umfange stattfinden.

Etwas anders scheinen die Verhältnisse beim Fe(III)-stearat zu liegen. Schon bei 0,2 Gew.% Fe(III)-stearat im PVC-Material erreicht C_{HCl} einen ähnlichen hohen Wert wie bei Zugabe von 0,05 Gew.% $FeCl_3$ — gleiche

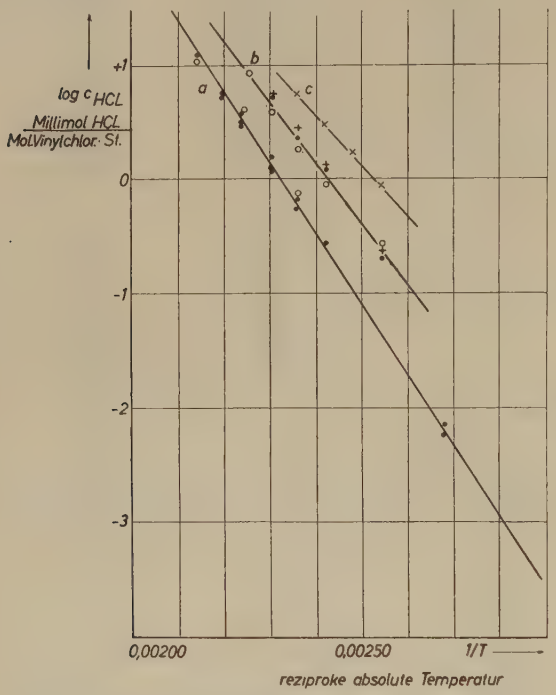


Abb. 4. Temperaturabhängigkeit von C_{HCl} bei Zusatz von Fe(III)-Verbindungen zur PVC-Mischung. — a) Ohne Fe(III)-Verbindungen; b) 0,05 Gew.% $FeCl_3$ (···) bzw. 0,20 Gew.% Fe(III)-stearat (○○○); bzw. 1,0 Gew.% Fe(III)-stearat (+++) c) 0,10 Gew.% $FeCl_3$

Temperatur vorausgesetzt. Wir möchten annehmen, daß man auch hier als katalytisch wirksamen Bestandteil $FeCl_3$ anzusehen hat, dessen Bildung aus Fe(III)-stearat und freiem Chlorwasserstoff ohne weiteres möglich erscheint. Da jedoch Fe(III)-stearat sich in Dioctylphthalat beim Erwärmen gut löst, und es daher im gelierten PVC entweder ebenfalls im gelösten Zustand oder jedenfalls außerordentlich fein verteilt vorliegen wird, bestehen für die Bildung von $FeCl_3$ hier wesentlich günstigere Voraussetzungen als aus Fe_2O_3 und HCl. Eine Erhöhung des Gehaltes an Fe(III)-stearat von 0,2 auf 0,5 und 1,0% läßt den C_{HCl}-Wert nur noch relativ wenig ansteigen, was vielleicht gleichfalls mit der besonders feinen Verteilung des Fe(III)-stearats im PVC in Verbindung zu bringen ist.

Bei Betrachtung von Abb. 4 hat man den Eindruck, daß die Neigung der Kurven $\lg C_{HCl} = f\,(1/T)$ mit zunehmendem Gehalt an $FeCl_3$ oder Fe(III)-stearat geringer wird. Dies würde bedeuten, daß die Aktivierungsenergie der katalytisch beeinflußten HCl-Abspaltungsreaktion wesentlich niedriger ist als die der ohne Katalysator verlaufenden

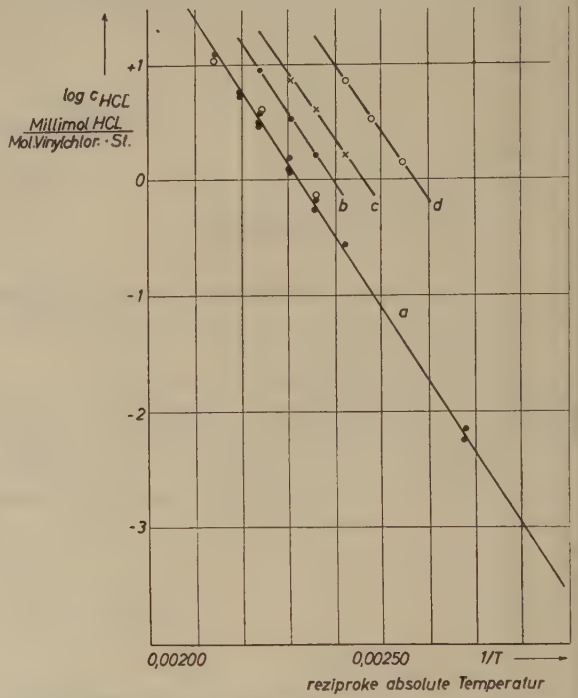


Abb. 5. Temperaturabhängigkeit von C_{HCl} bei Zusatz von $ZnCl_2$ zur PVC-Mischung. — a) Ohne $ZnCl_2$; b) 0,03 Gew.% $ZnCl_2$; c) 0,05 Gew.% $ZnCl_2$; d) 0,10 Gew.% $ZnCl_2$

Reaktion. Nun ist grundsätzlich eine Erniedrigung der Aktivierungsenergie durch Katalysatoren zwar zu erwarten, wir möchten aber trotzdem meinen, daß in dem vorliegenden Fall die Neigung der betreffenden Kurven dadurch mitbestimmt wird, daß zwischen $FeCl_3$ und basischem Bleisulfat bzw. Fe(III)-stearat und HCl teilweise Umsetzungen stattfinden. Das Ausmaß solcher Umsetzungen kann bei verschiedenen Temperaturen nämlich durchaus unterschiedlich sein etwa in dem Sinne (z. B. Kurve *c* in Abb. 4), daß sich bei höherer Temperatur durch die erleichterte Diffusion ein größerer Anteil des $FeCl_3$ mit basischem Bleisulfat zu Fe_2O_3 umsetzt als bei verhältnismäßig niederer Temperatur. Dadurch wäre ohne weiteres eine geringere Neigung der Kurve $\log C_{HCl} = f\,(1/T)$ gegeben.

Solche Gedanken werden nahegelegt durch die mit $ZnCl_2$ als katalysierendem Zusatz

erhaltenen Ergebnisse (Abb. 5). Hier ist nämlich trotz offensichtlich stark katalysierender Wirkung des $ZnCl_2$ eine Neigungsänderung der $\log C_{HCl} = f(1/T)$-Kurven kaum zu erkennen. Die in der tabellarischen Übersicht zusammengestellten Zahlen zeigen andererseits aber, daß in gewissem Maße auch zwischen $ZnCl_2$ und basischem Bleisulfat ein direkter Umsatz in Betracht zu ziehen ist, da die Werte von C_{HCl} bei gegebenem Gehalt an $ZnCl_2$ und übereinstimmender Temperatur noch deutlich vom Gehalt an basischem Bleisulfat abhängen.

In Anbetracht der diskutierten Gesichtspunkte möchten wir annehmen, daß die tatsächliche Änderung der Aktivierungsenergie durch die verschiedenen Katalysator-Zusätze nur einige wenige kcal/Mol beträgt und somit noch innerhalb der experimentellen Ungenauigkeiten liegt.

Von uns durchgeführte Versuche mit $AlCl_3$, $CrCl_3$ und Al-Stearat als Katalysator ergaben keine merkliche Beschleunigung der HCl-Abspaltung bei Gegenwart dieser Stoffe.

III.

Nach den eingangs erwähnten, von anderen Autoren mitgeteilten Erfahrungen sowie nach unseren eigenen Ergebnissen darf als sicher gelten, daß die HCl-Abspaltung aus PVC sowohl durch gasförmigen Sauerstoff und Benzoylperoxyd als auch durch $FeCl_3$ oder $ZnCl_2$ beschleunigt werden kann[6]).

Nun ist bereits seit langem bekannt (6), daß die Anlagerung von Bromwasserstoff an olefinische Doppelbindungen ebenfalls einerseits durch Sauerstoff und Benzoylperoxyd, andererseits durch $FeCl_3$, $ZnCl_2$ u. ä. katalytisch beschleunigt wird. Hier besteht kaum Zweifel, daß der Mechanismus, über den die Anlagerung von HBr verläuft, unterschiedlicher Natur ist, und zwar nimmt man bei Verlauf der Reaktion ohne jeden Katalysator, sowie unter Einwirkung von $FeCl_3$ oder $ZnCl_2$ einen kryptoionischen Mechanismus (7), bei Gegenwart von O_2 oder Peroxyden hingegen eine radikalische Kettenreaktion an (6), (7). Die Anlagerung von HCl an Olefine wird gleichfalls durch $FeCl_3$, $ZnCl_2$ u. ä. beschleunigt, jedoch ist hier eine beschleunigende Wirkung von O_2 bzw. Peroxyden unseres Wissens noch nicht nachgewiesen worden.

In Anbetracht der offensichtlichen Analogie zwischen der HCl-Abspaltung aus PVC einerseits und HCl- bzw. HBr-Anlagerung an Olefine andererseits möchten wir meinen, daß nicht nur formelmäßig, sondern auch hinsichtlich des Reaktionsmechanismus die eine Reaktion als Umkehrung der anderen betrachtet werden kann. Bezüglich der HCl-Abspaltung wäre dann anzunehmen, daß auch hier zwei voneinander verschiedene Reaktionsverläufe anzunehmen sind, und zwar ein radikalischer Kettenmechanismus bei Einwirkung von O_2 bzw. Peroxyden und ein kryptoionischer Verlauf in Gegenwart von $FeCl_3$ oder $ZnCl_2$ bzw. bei Abwesenheit jeglicher Katalysatoren.

Einen über Radikale verlaufenden Kettenmechanismus der thermischen HCl-Abspaltung aus PVC folgerte bereits E. J. Arlman (5) aus den Ergebnissen seiner Untersuchungen[7]), doch möchten wir auf Grund des oben Gesagten eine solche Annahme auf die durch O_2 oder Peroxyde bzw. andere Radikale erzeugende Stoffe katalysierte Reaktion beschränkt wissen.

Über den nicht als radikalisch anzusehenden Verlauf der HCl-Abspaltung unter Einwirkung von $FeCl_3$ oder $ZnCl_2$ bzw. bei Abwesenheit von Katalysatoren können vorläufig wohl nur Vermutungen geäußert werden. Gewisse Anhaltspunkte mag dabei ein Vergleich mit der thermischen CH_3COOH-Abspaltung aus Polyvinylacetat liefern. Hier konnte N. Grassie (8) zeigen, daß die Reaktion in zwei Schritten verläuft, der Startreaktion, die in der Abspaltung des jeweils ersten CH_3COOH-Moleküls aus der Polyvinylacetat-Kette besteht, und der Folgereaktion, in deren Verlauf von der Start-Stelle ausgehend unter Bildung konjugierter Doppelbindungen weitere CH_3COOH-Molekeln abgespalten werden. Für die Gesamt-Aktivierungsenergie beider Reaktionsschritte fand N. Grassie den Wert von 53,6 kcal/Mol CH_3COOH, wovon auf die Start-Reaktion

[6]) Die Tatsache, daß $FeCl_3$ katalytisch wirksam ist, mag wohl die früher irrtümlich angenommene autokatalytische Wirkung von HCl erklären, da geringe, bei der Herstellung oder Verarbeitung ins PVC gelangte Spuren von Fe mit HCl leicht $FeCl_3$ bilden und so eine katalytische Wirkung von HCl vortäuschen können.

[7]) Es sei hier bemerkt, daß unserer Ansicht nach die von E. J. Arlman mitgeteilten experimentellen Daten den Schluß, daß die HCl-Abspaltung aus PVC grundsätzlich nach einem Radikal-Kettenmechanismus verläuft, nicht rechtfertigen. Die im sauerstoffhaltigen Gasstrom stattfindende HCl-Abspaltung wird unseres Erachtens als heterogen beschleunigte Reaktion in quantitativer Hinsicht wesentlich durch Diffusionsvorgänge mitbestimmt. Bei einer reaktionskinetischen Deutung experimenteller Daten — zumal bei quantitativen Betrachtungen, wie sie E. J. Arlman bringt — sollte dieser Umstand nicht unberücksichtigt bleiben.

33,2 ± 2 und auf die Folgereaktion 20,4 ± 2 kcal/Mol entfallen.

Für die HCl-Abspaltung aus PVC ergab sich dagegen eine im Vergleich zu Polyvinylacetat wesentlich geringere Aktivierungsenergie von 29 kcal/Mol[8]). Auf Grund dessen, sowie der Tatsache, daß auch Anlaufvorgänge der von N. Grassie bei der thermischen Zersetzung von Polyvinylacetat gefundenen Art bei PVC kaum beobachtet wurden (2), (5), (9), möchten wir schließen, daß der bei PVC ermittelte Gesamtwert der Aktivierungsenergie nicht noch in die Aktivierungsenergie einer Start-Reaktion und die einer Folgereaktion zu unterteilen ist, es sei denn, man nimmt die Aktivierungsenergie der Folgereaktion als sehr klein (einige kcal/Mol) an, was unseres Erachtens aber nicht wahrscheinlich ist.

Unter Berücksichtigung der geschilderten Gesichtspunkte neigen wir vielmehr zu der Annahme, daß die Aktivierungsenergie von 29 kcal/Mol der Abspaltung einer HCl-Molekel an einer labilen Stelle der Polymer-Kette entspricht, wobei wir den eigentlichen Aktivierungsvorgang beim kryptoionischen Reaktionsverlauf in der Loslösung eines Cl^--Ions sehen möchten. Als „labile" Stellen würden wir zunächst einmal Kettenverzweigungen ansehen, die ein an ein tertiäres Kohlenstoffatom gebundenes Chloratom tragen, da letztere erfahrungsgemäß als leichter beweglich gelten dürfen. Ist an solch einer labilen Stelle die Loslösung einer HCl-Molekel erfolgt (Startreaktion), so befindet sich nunmehr das benachbarte Cl-Atom in einer ähnlich „labilen" Lage, da es in α-Stellung zu der zuvor entstandenen C = C-Doppelbindung steht. Nach Abspaltung dieses Cl-Atoms als HCl (Folgereaktion) liegt wiederum das nächste Chlor-Atom in „labiler" α-Stellung zur C = C-Doppelbindung usw., so daß ähnlich, wie N. Grassie es am Polyvinylacetat feststellen konnte, auch beim PVC eine Reihe konjugierter Doppelbindungen entsteht, ohne die die mit dem Fortgang der HCl-Abspaltung auftretende Gelb- bzw. Braunfärbung des PVC-Materials kaum zu verstehen wäre.

Ein Unterschied gegenüber den von N. Grassie bei Polyvinylacetat vorgefundenen Verhältnissen bestände jedoch insofern, als man nach dem eben bezüglich der Aktivierungsenergie Gesagten wohl annehmen müßte, daß die erwähnten labilen Stellungen des Chlors praktisch die gleiche Aktivierungsenergie zur Abspaltung einer HCl-Molekel benötigen, ohne Rücksicht darauf, ob es sich um ein tertiär gebundenes Cl-Atom oder um ein Cl-Atom in α-Stellung zur C = C-Doppelbindung handelt. Start- und Folgereaktion würden dann mit nahezu gleicher Geschwindigkeit verlaufen und die beobachtbare Aktivierungsenergie von 29 kcal/Mol käme sowohl der Start- als auch der Folgereaktion zu, weiterhin aber würde auch das Ausbleiben deutlicher Anlaufperioden der HCl-Abspaltungsgeschwindigkeit unter dieser Annahme verständlich werden.

Zusammenfassung

In Fortführung früherer Untersuchungen über die Abspaltung von HCl aus PVC und die Wirkung von Blei- und Zinn-Stabilisatoren wurde in der vorliegenden Arbeit die die HCl-Abspaltung beschleunigende Wirkung einiger Metallverbindungen untersucht. Es ergab sich, daß $FeCl_3$ und $ZnCl_2$ in dieser Hinsicht als besonders wirksam anzusehen sind. Bei $CrCl_3$ und $AlCl_3$ hingegen konnte keine beschleunigende Wirkung festgestellt werden.

Auf Grund der Tatsache, daß bei der HBr-Anlagerung an Olefine die gleichen Verbindungen katalytisch wirksam sind, die auch die HCl-Abspaltung aus PVC beschleunigen, wird letztere als Umkehrung der Halogenwasserstoff-Anlagerung an Olefine aufgefaßt. Aus dieser Analogie ergeben sich Anhaltspunkte hinsichtlich des Reaktionsmechanismus der HCl-Abspaltung aus PVC. In Anwesenheit von gasförmigem Sauerstoff bzw. Radikale erzeugenden Verbindungen (Benzoylperoxyd) wird ein radikalischer Verlauf, bei Einwirkung von $FeCl_3$, $ZnCl_2$ bzw. bei Fehlen jeglicher Katalysatoren wird ein kryptoionischer Mechanismus angenommen.

Es wird versucht, die bisherigen experimentellen Ergebnisse mit dem von N. Grassie über die CH_3COOH-Abspaltung aus Polyvinylacetat mitgeteilten Erfahrungsmaterial zu vergleichen, um so zu genaueren Vorstellungen über den als kryptoionisch anzusehenden Verlauf der HCl-Abspaltung aus PVC zu gelangen.

Schrifttum

1) Hartmann, A., Kolloid-Z. **139**, 146 (1954).
2) Drusedow, D. und C. F. Gibbs, Modern Plastics **30**, Nr. 10, S. 123 (1953).
3) Scarbrough, A. L., W. L. Kellner und P. W. Rizzo, Modern Plastics **29**, Nr. 9, S. 111 (1952).
4) Rosenberg, A., Kunststoffe **42**, 41 (1952).
5) Arlman, E. J., J. Polymer. Sci. **12**, 543; 547 (1954).
6) Zusammenfassende Darstellung hierüber bei Mayo, F. R. und W. Walling, Chem. Rev. **27**, 351 (1940).
7) Eistert, B., Chemismus und Konstitution Bd. I, S. 322ff. (Stuttgart 1948).
8) Grassie, N., Trans. Faraday Soc. **42**, 244 (1952); **49**, 835 (1953).
9) Newkirk, A. E., J. Amer. Chem. Soc. **68**, 2467 (1946).

[8]) E. J. Arlman (5) teilt einen Wert von 34 kcal/Mol mit.

Aus dem Institut für Physikalische Chemie der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg

Die Verfolgung der Polykondensation von Perlon durch Messung der Schmelzviskosität und der Lösungsviskosität sowie dabei auftretende Periodizitäten und Bewegungseinflüsse (Viskositätsmessungen XI) [1])

Von H. Steffens und F. Sauerwald

Mit 10 Abbildungen und 2 Tabellen (Eingegangen am 28. Dezember 1955)

Im folgenden sollen einige Ergebnisse von Viskositätsmessungen an ε-Caprolactam, welches sich im Kondensationsprozeß befindet, mitgeteilt werden. Diese Messungen lassen bei einem Teil der Versuche ein periodisches Auf- und Abschwellen der Viskositätswerte im zeitlichen Verlauf der Viskositätssteigerungen erkennen. Wir hielten es nicht für unzweckmäßig, diese etwas ungewöhnlichen Ergebnisse rein als Tatsachenmaterial mitzuteilen, gleichgültig in welcher Weise ihre endgültige Aufklärung erfolgt, da ihre Kenntnis immerhin zum mindesten für die meßtechnische Seite der Viskositätsmessungen und technische Seite der Kondensation von Bedeutung sein könnte.

Es war die Aufgabe[2]) gestellt, den Verlauf der ε-Caprolactam-Kondensation mit einer Methode messend zu verfolgen, die mit bescheidenem apparativem Aufwand verbunden ist und die den Kondensationsablauf möglichst wenig stört oder gar unterbricht. Diese beabsichtigte Verfolgung der Kondensation sollte in erster Linie zu einer physikalischen Charakterisierung des jeweiligen Kondensationszustandes führen.

Ein geeignetes Verfahren schien sich in der Messung der Schmelzviskosität zu bieten. Das Meßverfahren ist in der vorhergehenden Abhandlung[1]) beschrieben.

Außerdem erschien es noch wünschenswert, mit jeder Schmelzviskositätsmessung eine Probe des Kondensates zu entnehmen und diese mit einem zweiten, von der Schmelzviskosität unabhängigen Verfahren zu untersuchen, um die Schmelzviskositätsmessungen kontrollieren zu können. Wegen ihrer schnellen und sicheren Bestimmbarkeit wurde dafür die Lösungsviskosität gewählt.

Viskositäten geschmolzener Hochpolymerer sind bereits vor längerer Zeit gemessen worden. So untersuchte 1940 P. J. Flory[3]) die Schmelzviskosität verschiedener Polyester mit einem Kapillar- und einem Koaxialviskosimeter und 1948 J. R. Schaefgen und P. J. Flory[4]) verzweigte und lineare Polyamide. Mit Hilfe des Koaxialviskosimeters untersuchten T. G. Fox und P. J. Flory[5])[6])[7]) auch Polyisobutylen und Polystyrol.

Von Messungen an Polyamiden sind außer der erwähnten Arbeit[4]) Versuche mit einem Kugelfall- und einem Rotationsviskosimeter gemacht worden[12]). Besonders bekannt sind die unter 2 Atm. Druck ausgeführten Messungen von H. Ludewig[9]).

Von K. Ueberreiter und H. J. Orthmann[8]) wurden Messungen an geschmolzenem Polyäthylen mit Hilfe eines Vogel-Ossag- und eines Rotationsviskosimeters vorgenommen.

I. Versuchsführung der Kondensation

Die Auswahl der Bedingungen, unter denen die Kondensation verlaufen sollte, mußte sowohl im Hinblick auf das verfolgte Ziel wie auch auf die experimentellen Möglichkeiten getroffen werden; zudem sollten sie auch den technischen Verhältnissen möglichst nahe kommen.

Die beiden letzteren erforderten eine Kondensation im offenen Rohr unter strömendem Stickstoff, in einer gewissen Analogie zum V.K.-Verfahren. Da die Kondensation von Perlon an und für sich im Vergleich zu anderen Kondensationsreaktionen ein verhältnismäßig langsam verlaufender Prozeß ist, war es zweckmäßig, sie durch eine höhere Katalysatorzugabe soweit zu beschleunigen, daß die Versuchsdauer in vernünftigen Gren-

[1]) Abhandlung X, Über die Messung der Schmelzviskosität von Hochpolymeren, insbesondere Polyamiden im Kapillarviskosimeter, Kolloid-Z. **148**, 144 (1956).

[2]) Einzelheiten der vorliegenden Untersuchung s. Dissertation H. Steffens (Halle a. S. 1955).

[3]) P. J. Flory, J. Amer. Chem. Soc. **62**, 1057 (1940).

[4]) J. R. Schaefgen u. P. J. Flory, J. Amer. Chem. Soc. **70**, 2709 (1948).

[5]) T. G. Fox u. P. J. Flory, J. Amer. Chem. Soc. **70**, 2384 (1948).

[6]) T. G. Fox u. P. J. Flory, J. appl. Physics **21**, 581 (1950).

[7]) T. G. Fox u. P. J. Flory, J. Physic. Chem. **55**, 221 (1951).

[8]) K. Ueberreiter u. H. J. Orthmann, Kolloid-Z. **126**, 140 (1952).

[9]) H. Ludewig, Faserforschg. Textiltechn. **2**, 341 (1950); Chem. Techn. **4**, 523 (1952).

zen blieb und möglichst 12–15 Stunden nicht überschritt.

Aus diesem Grunde wurden dem ε-Caprolactam 5 Gew.% A. H.-Salz = 2,2 Mol% als Katalysator zugesetzt. Die Wahl fiel gerade auf A. H.-Salz, weil dieses besonders leicht zu reinigen und zu dosieren ist und in der Industrie viel als Katalysator dient. Wenn im folgenden von der Bezeichnung Katalysator Gebrauch gemacht wird, so soll dies, auch in bezug auf Wasser, einer Entscheidung über die Berechtigung dazu nicht vorgreifen (s. u. [20]). Wenn kein umkristallisiertes Lactam verwendet wurde, enthielt dies noch eine gewisse Menge Wasser als Feuchtigkeit, hierdurch änderten sich die Ergebnisse jedoch nicht merklich. Immerhin ist zu beachten, daß die Menge des Wassers, wie etwa beim V. K.-Verfahren, und vielleicht auch die des A.H.-Salzes infolge der bisherigen Versuchsausführung mit dem über die reagierende Masse strömenden Gases nicht völlig eindeutig ist.

Die Wahl der Kondensationstemperatur fiel auf 250° C. Die Technik gebraucht Temperaturen zwischen 220 und 270° C, in den meisten Fällen 260° C. Obwohl durch höhere Temperaturen die Kondensation wesentlich beschleunigt wird, wurde hier 250° C vorgezogen, weil hierbei das Gleichgewicht zwischen Niederpolymeren und Hochpolymeren etwas mehr nach der Seite der Hochpolymeren verschoben ist. Etwas oberhalb 250° C nimmt der im Gleichgewicht vorhandene Anteil an Monomeren mit der Temperatur wesentlich stärker zu als unterhalb davon (H. Klare[10])[11])[12])). Aus diesem Grunde ist der Thermostat auf 251,0° C eingestellt worden und arbeitete auf ± 0,5° C genau. Die Temperatur der Schmelze im Reaktionsrohr, die durch ein Thermoelement ständig kontrolliert wurde[1]), erreichte durch die unvermeidliche Reaktionswärme zu Beginn der Kondensation 253° C, um dann im Laufe von 10 Stunden gleichmäßig auf die Thermostatentemperatur von 251° C abzufallen. Die Arbeitstemperatur betrug also bei allen Versuchen im Mittel 252 ± 1° C.

Zur Durchführung wurde das Kondensationsrohr mit der eingewogenen Menge Lactam und A. H. -Salz bei strömendem Stickstoff über dem auf 251° C aufgeheizten Thermostaten befestigt, bis die Substanz völlig geschmolzen war (F. 68° C) und dann langsam in das Temperaturbad getaucht. Die Messung der Schmelzviskosität erfolgte dann wie in [1]) beschrieben.

II. Bestimmung und Auswertung der Lösungsviskosität

Die bei jeder Schmelzviskositätsmessung durch Ausspinnen auf dem beschriebenen Wege[1]) erhaltenen Proben wurden in zwei Teile geteilt, deren einer vier Stunden mit siedendem Wasser extrahiert, um die niederpolymeren Anteile herauszulösen, und dann vier Stunden auf dem siedenden Wasserbad bei 10 mm Hg getrocknet wurde.

Anfangs bereitete es Schwierigkeiten, eine gleichmäßige Trocknung zu erreichen. Aus diesem Grunde wurden sämtliche Proben eines Versuches nach der Extraktion in kleine Reagenzgläser gebracht und dann gemeinsam in einem großen Kolben dem Trocknungsprozeß unterworfen, so daß sichergestellt war, daß wenigstens innerhalb eines Versuches alle Proben gleich behandelt waren.

Von beiden Teilen einer Probe wurde die Lösungsviskosität in konzentrierter Schwefelsäure bestimmt.

Es wurden je 500 mg Perlon in ein mit Schliff verschließbares Erlenmeyerkölbchen eingewogen, 50 cm³ auf 20° C temperierter konz. H_2SO_4 p. a. zugegeben und zur schnellen Lösung auf die Schüttelmaschine gesetzt. Die Fadenform der Perlonproben erleichterte das Einwiegen und Lösen sehr. Der Abbau von Perlon durch konz. Schwefelsäure ist innerhalb von 24 Stunden vernachlässigbar klein, wie A. Matthes[13]) zeigen und J. R. Schaefgen und P. J. Flory[4]) bestätigen konnten.

Die Viskosität dieser Lösungen wurde mit einem Ubbelohde-Viskosimeter II gemessen; die Auslaufzeiten lagen zwischen 4 und 6 Minuten. Die Hagenbachsche Korrektur wurde nach den Ubbelohdeschen Tabellen berücksichtigt und aus je 5 Viskositätsmessungen ein Mittelwert gebildet. Mit dem gleichen Viskosimeter wurde auch die Viskosität η der reinen Schwefelsäure bestimmt, woraus sich die relative Viskosität der Lösung $\eta_{rel.}$ errechnet. Die erforderliche Dichte wurde in einem Flaschenpyknometer mit graduierter Kapillare von 27 cm³ Inhalt bestimmt. Die Grenzviskosität der Lösungen wurde nach der allgemeinen Gleichung

$$[\eta] = \frac{n}{c}\left(\sqrt[n]{\eta_{rel.}} - 1\right)$$

berechnet, wobei betont werden muß, daß als Konzentrationsmaß c abweichend von Staudinger und in Anlehnung an Matthes und die amerikanische Literatur g/100 cm³ verwendet wird.

Matthes[13]) fand, daß für Perlon in konz. Schwefelsäure $n = 2$ ist, so daß die Formel lautet:

$$[\eta] = \frac{2}{c}\left(\sqrt{\eta_{rel.}}\right) - 1. \qquad [1]$$

Der einfacheren Rechnung halber ist hier mit $c = 1$ g/100 cm³ gearbeitet worden. Im allgemeinen gilt die Gleichung erst bei wesentlich kleineren Konzentrationen[14]), bei Polyamiden ist sie jedoch auch noch bei etwas höheren Konzentrationen eine gute Näherung[15]).

Zur Berechnung des Durchschnittspolymerisationsgrades $\bar{P}_v$ wurde zuerst die von Matthes[16]) verbesserte Staudinger-Gleichung

$$\bar{P}_v = 124 \cdot [\eta] \quad - 5 \qquad [2]$$

verwendet.

Kurz vor Abschluß der Arbeit veröffentlichte A. Matthes[17]) die neue Formel für den Polymerisationsgrad:

$$\bar{P}_v = 1{,}812\,([\eta] - [\eta]_0) \cdot \left(1 + \sqrt{1 + \frac{31{,}19}{[\eta] - [\eta]_0}}\right), \qquad [3]$$

[10]) H. Klare, Chem. Techn. **4**, 134 (1952).
[11]) H. Klare, Vortrag Arbeitstagung Dtsch. Chemiker (Leipzig 1951).
[12]) H. Klare, Technologie und Chemie der synthetischen Fasern aus Polyamiden (Berlin 1954).
[13]) A. Matthes, J. prakt. Chem. **162**, 245 (1943).
[14]) W. L. H. Moll, Kolloid-Z. **132**, 35 (1953).
[15]) A. Peterlin, Kunstst. **42**, 437 (1952).
[16]) A. Matthes, Makromol. Chem. **5**, 165 (1951).
[17]) A. Matthes, Makromol. Chem. **13**, 90 (1954).

die aus den Messungen von Matthes und denen von F. Löpelmann[18]) hervorgegangen ist und in ihrer allgemeinen Form von A. Peterlin[19]) stammt. Die Größe $[\eta]_0$ wird von Matthes mit 0,04 angegeben.

Eine wichtige Frage ist noch, ob die Voraussetzungen für die Anwendung der Formeln [1] bis [3] schon bei den Proben gegeben sind, die wenige Stunden nach Beginn der Kondensation erhalten wurden. Die Anwendung der Formel setzt voraus, daß in den Kondensaten wesentlich eine Normalverteilung vorliegt, was zu Beginn der Reaktion keineswegs selbstverständlich ist. Dieses Risiko mußte aber in Kauf genommen werden, da bei der Aufnahme der Arbeit keine diesbezüglichen Untersuchungen bekannt waren. Inzwischen hat sich F. Wiloth[20]) dieser Frage gewidmet und konnte zeigen, daß von einem Umsatz von 15% an bis zum Endzustand mit einer Normalverteilung zu rechnen ist. Ein Umsatz von 15% dürfte bei der angewandten Katalysatormenge nach 2 Stunden Reaktionsdauer bereits längst überschritten sein. Erst zu dieser Zeit wurde mit den Messungen begonnen. Auch die erhaltenen Ergebnisse, über die unten (Abschnitt IVb) berichtet wird, dürften undenkbar sein, wenn die Formeln unberechtigterweise angewandt wären.

III. Beobachtungen am Kondensationsverlauf

a) Beschreibung des Kondensationsverlaufes

Verfolgt man die Veränderung des Durchschnittspolymerisationsgrades während der Kondensation durch Messung der Schmelz- und Lösungsviskosität in gleichmäßigen Zeitabständen und trägt die Ergebnisse graphisch gegen die Zeit auf, erhält man weniger oft ein Bild, wie Versuch 33, Abb. 1, zeigt, meist jedoch Bilder, wie es die darauffolgenden Versuche geben. Auf der linken Ordinate ist $\eta_{\text{Schm.}}$, auf der rechten $\eta_{\text{rel.}}$ der Lösung aufgetragen. Die beiden oberen Kurven geben den Verlauf von $\eta_{\text{rel.}}$ des extrahierten und des nicht extrahierten Perlon wieder, die untere den der Schmelzviskosität. Daß hier die $\eta_{\text{rel.}}$-Kurven über der von $\eta_{\text{Schm.}}$ liegen, ist lediglich eine Sache des Maßstabes und der Zweckmäßigkeit der Darstellung, absolut genommen ist die Schmelzviskosität um vier Zehnerpotenzen größer als die Lösungsviskosität. Die Ziffern bezeichnen die Reihenfolge der Messungen. Dem $\eta_{\text{rel.}}$ ist der mittlere Polymerisationsgrad $\bar{P}$ gut proportional.

In Abb. 1 ist die Tendenz zum Auftreten eines Wendepunktes nach etwa 7 Stunden unverkennbar. Dieser von anderen Autoren in dieser Form gewöhnlich nicht beobachtete Wendepunkt dürfte vielleicht eine Erscheinung sein, die zu der weiterhin meist beobachteten Kurvenform überleitet, die nun Maxima und Minima aufweist. Bei diesem weiteren Kurventyp wurde folgendes beobachtet: Nach meist etwa 7 Stunden Kondensationsdauer stieg die Viskosität plötzlich sehr stark an, um dann nach kurzer Zeit wieder abzufallen und weiter zu verlaufen, als setze sie den begonnenen Kurvenzug fort. Solchen Verlauf zeigt die Abb. 2, Versuch 24.

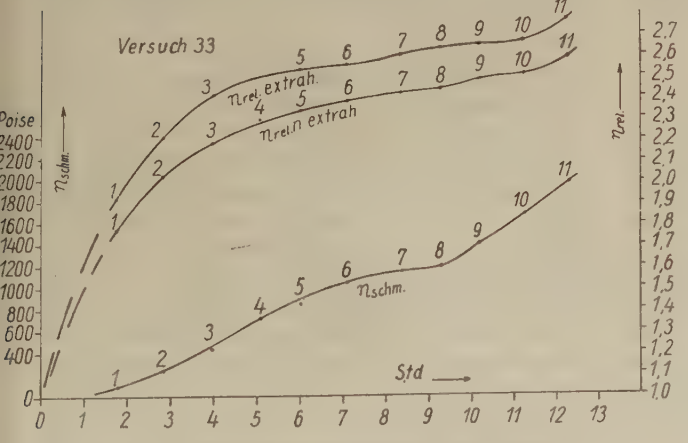


Abb. 1. Versuch 33 s. Abschn. IIIa, IIIb 2.

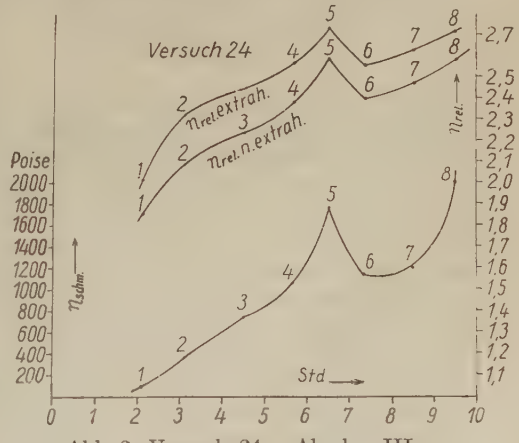


Abb. 2. Versuch 24 s. Abschn. IIIa

Das auftretende Maximum wird von der Schmelzviskosität wie von der Lösungsviskosität in gleicher Weise registriert, von der ersteren ihrer Natur nach ausgeprägter als von der zweiten.

[18]) F. Löpelmann, Faserforschg. Textiltechn. **2**, 58 (1952).
[19]) A. Peterlin, in: H. A. Stuart, Die Physik der Hochpolymeren, Bd. 2: Das Makromolekül in Lösungen, S. 312 (Berlin-Göttingen-Heidelberg 1953).
[20]) F. Wiloth, Makromol. Chem. **14**, 156 (1954).

Nach 9 bis 10 Stunden steigt die Viskosität wieder plötzlich stark an. Die nächsten beiden Versuche 25 und 26 (Abb. 3) sind auf 12 Stunden ausgedehnt. Nach etwa 7 Stunden tritt wieder ein Maximum deutlich in Erscheinung, der Anstieg von $\eta_{Schm.}$ nach 9 Stunden führt zu einem zweiten Maximum, und nach 11 Stunden ist ein neuer plötzlicher Anstieg festzustellen.

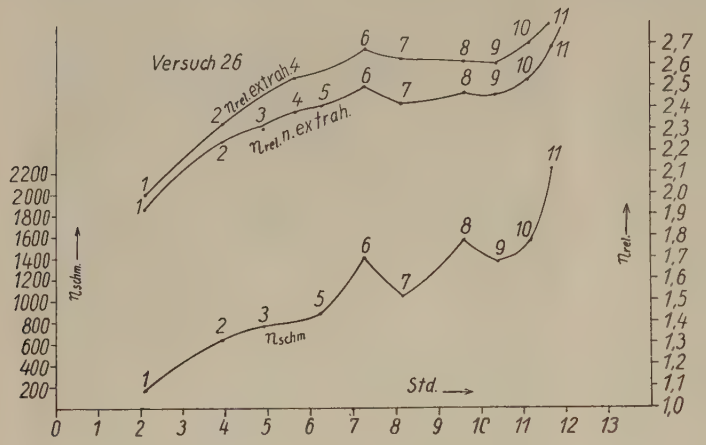


Abb. 3. Versuch 26 s. Abschn. IIIa

Allgemein muß bemerkt werden, daß die Erfassung der hier beschriebenen Viskositätsschwankungen bei bestimmten Zeiten eine Sache der Belegungsdichte der Kurve mit Meßpunkten und bis zu einem gewissen Grade auch des Zufalls ist.

b) Experimentelle Untersuchung des Zustandekommens der Viskositätsmaxima

1. Ungleichmäßigkeiten in der Schmelze

Da die beiden Meßverfahren der Schmelzviskosität und der Lösungsviskosität unabhängig voneinander arbeiten und an der jeweils gleichen Probe ausgeführt sind, sollte an der Realität der Meßwerte kein Zweifel sein. Dennoch ist ein solches, man kann sagen, pulsierendes Verhalten des Reaktionsverlaufes etwas so Ungewöhnliches, daß zunächst angenommen werden mußte, daß hier eine durch irgend einen banalen Grund erzeugte Täuschung vorliege. Der Einfluß von Strukturviskosität oder Blasenbildung in der Kapillare, wie sie bei den ersten Versuchen auftrat, ist bereits ausgeschlossen worden[1]); es dürften sich auch beide nicht in der Lösungsviskosität äußern.

Eine andere Möglichkeit, daß die Viskositätsschwankungen durch das Meßverfahren selbst vorgetäuscht sein könnten, besteht in folgendem: Es wäre denkbar, daß durch Überhitzen der Viskosimeter um einige Grade die einströmende Schmelze einen neuen Kondensationsimpuls erführe.

Um sicher zu gehen, wurden also in zwei Versuchen (28 und 29) je drei Viskosimeter um 25 bis 50° C über die Meßtemperatur vorgeheizt. Es wurden die sonstigen Versuchsbedingungen so gewählt, daß vermutlich eine Viskositätsisotherme ohne Maxima auftreten würde. Daher mußte hier ein Einfluß der Überhitzung der Viskosimeter besonders leicht erkennbar sein. Ein Beispiel für das Ergebnis zeigt die Abb. 4, die durch Kreise gekennzeichneten Meßpunkte sind mit den überhitzten Viskosimetern erhalten. Man sieht deutlich, daß dadurch die Schmelzviskosität ebenfalls erhöht werden kann, aber die Lösungsviskosität zeigt kein entsprechendes Maximum und bleibt also unbeeinflußt.

Der durch Erhitzen der Viskosimeter erzielte Effekt ist also andersartig als der der beiden gleichzeitig bei der Schmelz- und Lösungsviskosität auftretenden Maxima, infolgedessen können diese nicht durch eine Überhitzung bedingt sein.

Die Ursache für die Erhöhung der Schmelzviskosität durch Überhitzung, die übrigens das Maß der sonst auftretenden Maxima kaum erreicht, kann nach den in den Vorversuchen gemachten Erfahrungen wohl darin liegen, daß hier wieder eine, wenn auch nicht direkt sichtbar gewordene Bildung kleiner Bläschen eingetreten ist, die eine Aufrauhung der Kapillarwand bedeutet (vgl. [1]) und siehe unten).

Zwecks weiterer Aufklärung der Ergebnisse mußte die Frage untersucht werden, ob der Kondensationsverlauf sich räumlich gleichmäßig auf die ganze reagierende Masse erstreckt*). So wäre es z. B. möglich, daß infolge von Randwirkung an der Wand des Gefäßes ein anderer Polymerisationsgrad herrscht als im Inneren und daß durch Strömung oder Diffusion gelegentlich ein plötzlicher Austausch stattfindet. Letzteres ist zwar unwahrscheinlich, da die

*) Nach freundlicher persönlicher Mitteilung von Herrn Prof. Dr. H. Klare ist mit räumlichen Ungleichmäßigkeiten im Reaktionsverlauf zu rechnen, und Herr Dr. F. Wiloth hat nachgewiesen, daß durch Schütteln polymerisierender ε-Caprolactamschmelzen die Reproduzierbarkeit reaktionskinetischer Messungen erheblich verbessert wird, Kolloid-Z. 143, 129, 138 (1955).

Maxima erst zu einer Zeit auftreten, während der die Viskosität schon so groß ist, daß Strömungs- und Diffusionsvorgänge kaum in Betracht kommen; auch ist im Laufe der Versuche die Ausgangsmenge von 42 auf 86 g gesteigert, während die Viskositätsschwan-

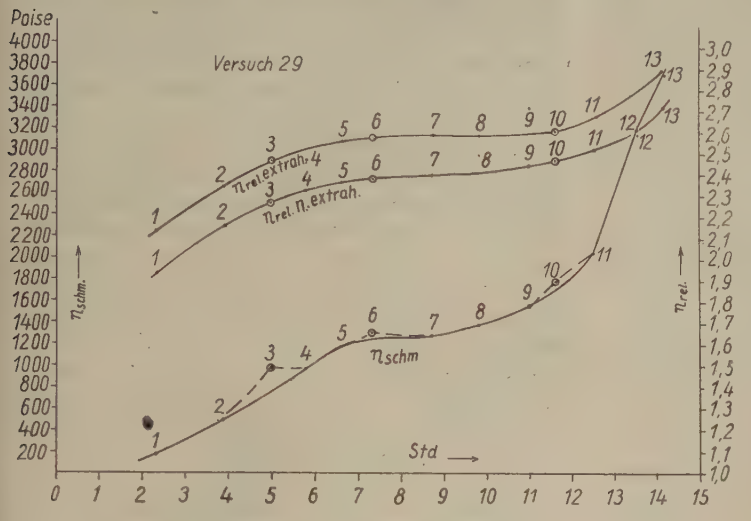


Abb. 4. Versuch 29 s. Abschn. IIIb 1, IIIb 2

kungen davon unabhängig immer zu etwa gleichen Zeiten nach Kondensationsbeginn auftreten. Um dies aber experimentell zu prüfen, wurde der Versuch 30 ausgeführt, indem in gleicher Weise wie bisher kondensiert wurde, jedoch wie bei allen später beschriebenen Versuchen zu Beginn, sofort nachdem die ganze Masse geschmolzen war, einmal stark gerührt, so daß der Katalysator gleichmäßig verteilt war, und dann wurden von Zeit zu Zeit zwei Proben gleichzeitig mit einfachen Pipetten entnommen. Dazu wurden in einem doppelt durchbohrten Stopfen zwei vorn zu einer kurzen Spitze ausgezogene Glasrohre so eingesetzt, daß das eine am Rand des Kondensationsgefäßes, das andere etwa in dessen Mitte ungefähr 2 cm tief in die Schmelze tauchte. Durch Anlegen eines leichten Druckes wurde die Schmelze in die Pipetten gedrückt und anschließend wie

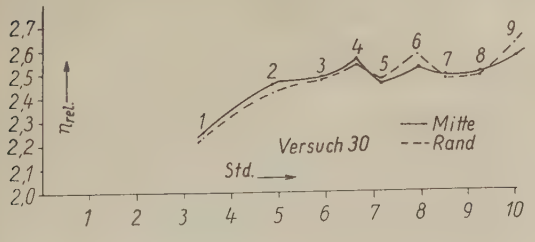


Abb. 5. Versuch 30 s. Abschn. IIIb 1

sonst in zwei verschiedenen Öfen gleichzeitig ausgesponnen. Das Ergebnis der $\eta_{rel.}$-Bestimmung zeigt Abb. 5. In der Tat ist der Durchschnittspolymerisationsgrad außen und innen verschieden, doch treten die Maxima und Minima des Kondensationsverlaufes deutlich außen und innen in Erscheinung.

Zur weiteren Nachprüfung der Ungleichmäßigkeiten in der Kondensation wurde Versuch 31 angestellt. Es wurde 7 Stunden ohne Störung in normaler Weise kondensiert und dann das Kondensationsgefäß mit der Masse aus dem Bad genommen, in eine Eis-Kochsalz-Kältemischung gebracht und abgeschreckt. Durch die Volumenabnahme bei der Abkühlung und die Abführung der Wärme am Mantel entstand, ein Lunker, der sich fast durch den ganzen Kern des erstarrten Körpers erstreckte, so daß kein massiver Festkörper entstand wie das erwünscht wäre. Das Abschrecken erschien jedoch unvermeidlich, da die Wärmeleitfähigkeit des Perlon gering ist und deshalb bei langsamer Abkühlung der Kern des Körpers länger eine höhere Temperatur halten würde als das Äußere, was ohne

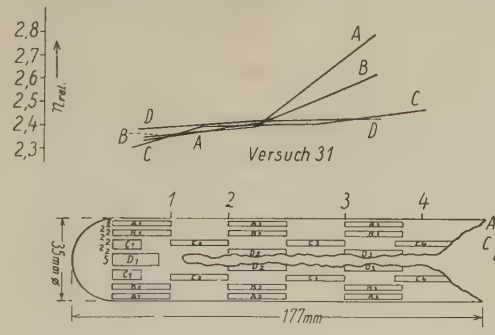


Abb. 6. Versuch 31 s. Abschn. IIIb 1.

Zweifel eine erhebliche Nachkondensation zur Folge hätte und die Ergebnisse fälschen würde. Der so erhaltene zylindrische Körper wurde auf der Drehbank abgedreht, um in bestimmten Zonen Proben zur Bestimmung der Lösungsviskosität und des Polymerisationsgrades nehmen zu können. In Abb. 6 sind die dafür verwandten Zonen durch Schraffierung gekennzeichnet, und die eingetragenen Zahlen beziffern die Proben, die äußeren Zahlen geben die Dicke der zylindrischen Schichten in Millimetern

an. Die Proben sind wieder nur im nicht extrahierten Zustand untersucht. Die Tabelle 1 und die Abb. 6 geben die Ergebnisse wieder. Man sieht daraus, daß in allen Zonen gleichmäßig von unten nach oben das $\overline{P}_v$ beträchtlich zunimmt, und zwar in den äußeren Zonen stärker als in den inneren. Von außen nach innen ändert er sich in der obersten Zone stärker als in Versuch 30, sonst wesentlich weniger.

Tabelle 1

Pr.Nr.	$\eta_{lös.}$	$\eta_{rel.}$	$[\eta]$	$\overline{P}_v$	$\overline{M}_v$
A 1	53,43	2,335	1,056	149,0	16 855
A 2	55,10	2,407	1,103	157,2	17 790
A 3	63,89	2,791	1,341	200,0	22 630
B 1	53,73	2,348	1,064	150,4	17 020
B 2	55,03	2,404	1,101	156,8	17 750
B 3	60,02	2,622	1,239	181,2	20 505
C 1	52,68	2,302	1,034	145,3	16 438
C 2	54,79	2,394	1,094	155,7	17 615
C 3	55,15	2,410	1,105	157,5	17 820
C 4	56,56	2,471	1,144	164,4	18 595
D 1	54,56	2,386	1,089	154,8	17 510
D 2	55,32	2,419	1,111	158,6	17 940
D 3	55,58	2,431	1,118	159,8	18 085

Die Ursache für die Zunahme des mittleren Polymerisationsgrades von unten nach oben im Kondensationsrohr kann man mutmaßen. Man kann während der ersten Minuten nach Beginn der Kondensation beobachten, wie die vom entweichenden Wasser gebildeten Blasen in der Schmelze aufsteigen, dabei an Volumen abnehmen und resorbiert werden, ehe sie die Oberfläche erreichen. Der Vorgang hört zwar sehr schnell auf, und es tritt der umgekehrte und natürliche Effekt ein, daß die unten gebildeten Blasen beim Aufsteigen dem abnehmenden Druck entsprechend wachsen. Aber da sie vornehmlich aus Wasser bestehen, das aus dem A.H.-Salz frei wird und katalytisch wirkt, bedeutet das, daß sie den oberen Schichten der Schmelze mehr Katalysator zuführen als den unteren und also die Kondensation oben schneller ablaufen muß als unten.

Trotzdem die Probenahme für die Messungen immer gleich weit unter der Oberfläche (ca. 1,5 cm) und streng in der Mitte des Querschnittes erfolgte, erscheint es, wie oben schon bemerkt, nicht ganz ausgeschlossen, daß in der Folge der Messungen nacheinander Partien aus den verschieden kondensierten Teilen in die Viskosimeter gelangen und daß sich so die räumlichen Unterschiede der Kondensationsgeschwindigkeit in zeitlich verschiedene Kondensationsgrade übertragen. Sehr wahrscheinlich ist dies nicht, denn auch die verhältnismäßig große Regelmäßigkeit in den auftauchenden Perioden ist so schwer zu verstehen.*) Auch ein Hinweis darauf, daß bei den später geschilderten Versuchen über die Rühreinwirkung durch Rühren die ersten Maxima zumindest verringert werden, ist nicht stichhaltig, da dadurch gleichzeitig die Reaktionsgeschwindigkeit stark gesteigert wird.

Im vorigen spielt schon die Bewegung der Schmelze eine Rolle; ein anders wirkender Einfluß derselben wäre folgender: Das Einführen der Viskosimeter, das eine allerdings schwache Rührung darstellt, könnte im Sinne der weiter unten beschriebenen Beobachtungen über den Einfluß des Rührens erst die Schwankungen im Kondensationsverlauf durch lokale Erhöhung der Kondensationsgeschwindigkeit erzeugen. Dann dürfen sie bei ungestörter Probenahme nicht mehr nachweisbar sein.

Es wurden darum im Versuch 37 mit den oben beschriebenen Pipetten (Vers. 30) ganz vorsichtig in Abständen von 30 min an der Oberfläche der Schmelze Proben entnommen, indem sie nur mit der ausgezogenen Spitze eintauchten und die Schmelze dann selbst so ungestört wie möglich blieb. Auch hierbei konnte natürlich nur die Lösungsviskosität gemessen werden. Das allgemein nach $7^1/_2$ Stunden gefundene Maximum trat auch hier deutlich in Erscheinung, ihm war ein kleineres bei $6^1/_2$ Stunden vorgelagert, es folgte nach $9^1/_2$ Stunden wieder ein kleineres und bei $11^1/_2$ Stunden wieder ein stärkeres. So weit unterscheidet sich der Kondensationsverlauf nicht von dem anderer Versuche, nur fällt auf, daß der Maximalwert nach $7^1/_2$ Stunden später nicht wieder erreicht wurde, sondern sich eine mehr fallende Tendenz bemerkbar machte. Das mag mit den Verhältnissen an der Oberfläche an sich zusammenhängen und soll hier nicht weiter berücksichtigt werden. Das Gesamtbild zeigt jedenfalls keinen Unterschied gegenüber den früheren Versuchen. Man kann also sagen, daß die Schwankungen im Kondensationsverlauf wahrscheinlich nicht durch einen Rühreffekt hervorgerufen werden.

*) Anmerkung bei der Drucklegung: Ein inzwischen mit Herrn W. Haugk ausgeführter Versuch mit tiefer in die Schmelze eingeführten Viskosimetern, wo die Unterschiede im Polymerisationsgrad meist wesentlich geringer sind, hat trotzdem Maxima ergeben, so daß die Auswirkung der räumlichen Ungleichmäßigkeit der Kondensation auch deshalb nicht wahrscheinlich wird.

2. Versuche mit gereinigtem Ausgangsmaterial

Zur weiteren Klärung war eine Untersuchung der Rolle von Verunreinigungen in Angriff zu nehmen.

Bei den soeben beschriebenen Versuchen waren, um den technischen Verhältnissen möglichst nahe zu kommen, das Lactam wie auch das A.H.-Salz ohne weitere Vorbereitung verwendet worden. Da jetzt die Möglichkeit ins Auge gefaßt werden mußte, daß eine der beiden Substanzen eine Verunreinigung enthält, die für das Auftreten der Maxima verantwortlich ist, wurden beide mehrfach umkristallisiert.

Entfernung des Lösungsmittels steigt der Schmelzpunkt des Systems „Lösungsmittel—Lactam" bis auf 81°C, wobei die Substanz sehr scharf schmilzt, um bei weiterer Trocknung wieder abzusinken. Dabei wird der Essigester sehr zäh festgehalten, so daß man eine Art Additionsverbindung vermuten könnte.

Dieser Umstand gab Veranlassung, das umkristallisierte Lactam in der Trockenpistole bei 1 mm Hg über siedendem Aceton, also bei 56°C, in Anwesenheit von KOH und C_{16}-Fettalkohol vom Essigester gänzlich zu befreien. Der Erfolg war ein scharfes Schmelzen bei 69–69,5°C. Alle weiteren Ver-

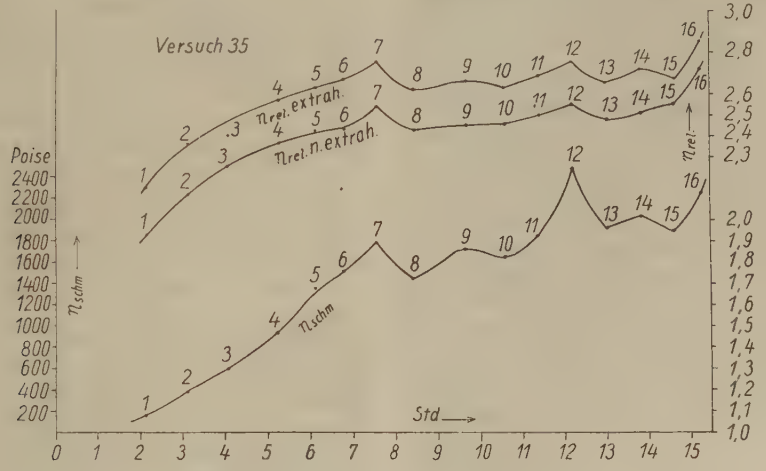


Abb. 7. Versuch 36 s. Abschn. III b 2.

Das ε-Caprolactam wurde 4 mal aus frisch destilliertem und über $CaCl_2$ getrocknetem Essigester umkristallisiert und anschließend im Vakuumexsikkator über festem KOH und einem C_{16}-Fettalkohol das Lösungsmittel entfernt. Der Schmelzpunkt des Lactams stieg dabei von 66–67° C auf 68,5–71° C (Erstarrungspunkt nach H. Klare[12]) 68–69° C).

Das A. H.-Salz wurde dreimal aus einer Mischung von zwei Teilen Methanol und einem Teil Wasser umkristallisiert, dabei stieg der Schmelzpunkt von 187° C auf 196,5–197,5° C. Schon der Versuch 29 war mit diesem gereinigten Ausgangsmaterial durchgeführt.

Mit dem gleichen gereinigten Material waren die Versuche 32 und 33 (Abb. 1) angestellt. Alle drei Versuche zeigen ein gleichmäßiges schwankungsfreies Ansteigen der Viskosität, allerdings mit einem Wendepunkt.

Der oben genannte verhältnismäßig große Schmelzbereich von 2,5°C des ε-Caprolactams gab Veranlassung zu einer Nachprüfung, und in der Tat fand sich, daß der Schmelzpunkt des umkristallisierten ε-Caprolactams im lösungsmittelhaltigen Zustand natürlicherweise sehr tief liegt. Mit fortschreitender

suche werden mit so behandelter Substanz ausgeführt.

Bei dem ersten Versuch dieser Art (Versuch 34) trat nach 8 Stunden ein zwar nicht starkes, aber deutliches Maximum der Viskosität auf, ein zweites nach 11 Stunden ist unsicher, da die zugehörige Schmelzviskositätsmessung mißlang.

Eine Wiederholung ist der über 15 Stunden ausgedehnte Versuch 35, Abb. 7. Wie immer steigt die Viskosität während der ersten 7 Stunden gleichmäßig an, nach $7^1/_2$ Stunden wird das erste Maximum registriert, nach $9^1/_2$ Stunden das zweite geringere, der bisher nach 11 Stunden beobachtete Anstieg führt zu einem dritten sehr starken Maximum, dem noch ein viertes schwaches folgt. Bei erneutem Anstieg der Viskosität ist der Versuch abgebrochen worden.

Aus diesem Verhalten in den Versuchen 29, 32, 33, 34, 35 hätte der Schluß gezogen werden können, daß spurenweise Anwesenheit von Essigester die Schwankungen im Kon-

densationsverlauf unterdrückt und auf die Kurve glättend wirkt.

Diese Auffassung wurde in einem neuen Versuch (Nr. 36) nachgeprüft, indem dem scharf getrockneten Ausgangsmaterial von 86 g ε-Caprolactam und 4,3 g A.H.-Salz 0,5 cm³ Essigester zugesetzt wurde. Das erste Maximum bei $7^1/_2$ Stunden kommt zwar in der Lösungsviskosität nur schwach zum Ausdruck, das zweite nach $11^1/_2$ Stunden ist aber mit völliger Sicherheit vorhanden. Es bleibt unter diesen Umständen nur der Schluß, daß Essigester die in ihm vermutete Wirkung nicht ausübt.

Es bleibt die Frage: warum ist in den Versuchen 29, 32 und 33 kein Maximum registriert worden? Als diese Versuche angestellt wurden, war die Zeit, während der die Maxima im allgemeinen auftreten, noch nicht bekannt, und infolgedessen ist die Belegungsdichte der Kurven mit Meßpunkten während der kritischen Zeit nicht dicht genug, so daß vielleicht dadurch die Maxima der Beobachtung entgangen sind. Ein zweiter möglicher Grund wäre folgender: Das Lactam war mehrere Wochen lang mit dem von ihm zäh festgehaltenen Essigester in Berührung. Die Anwesenheit von etwas Feuchtigkeit ist auch nicht ganz ausgeschlossen, so daß es denkbar ist, daß ein Teil des Essigesters durch die aktiven Gruppen des Laktams verseift worden ist oder gar eine spurenweise Umesterung stattgefunden hat. Das würde bedeuten, daß bei der Kondensation Spuren von Essigsäure, die ja als Stabilisator wirkt, anwesend waren. Selbstverständlich muß diesem Verhalten weiter nachgegangen werden.

c) Weitere kritische Gesichtspunkte zu dem zeitlich-periodischen Verlauf der Viskositätsänderungen

Überblickt man rückschauend die mit Hilfe der Visositätsmessungen an der Kondensation von Perlon gemachten Beobachtungen, so soll zunächst noch einmal zusammenfassend auf die Regelmäßigkeit der auftretenden Viskositätsperioden hingewiesen werden.

In Tabelle 2 sind sämtliche Versuche aufgeführt, auch diejenigen, bei denen keine Maxima von η auftraten. Es ist vermerkt, zu welchen Zeiten nach Beginn der Kondensation nach schnellerem Anstieg ein Maximalwert der Viskosität gemessen ist (wobei bedacht werden muß, daß der wirkliche Maximalwert nur in der Nähe dieses Zeitpunktes gelegen hat, aber nicht selbst erfaßt ist); ferner sind durch schräge Pfeile die Zeiten gekennzeichnet, während der die Viskosität stark anstieg, d. h. ein Wendepunkt auftrat, ohne daß ein Maximalwert gemessen worden ist. In den meisten Fällen mußte an dieser Stelle der Versuch abgebrochen werden. In Klammern stehende Zahlen bedeuten, daß der entsprechende Punkt entweder nur mit der Schmelzviskosität oder nur mit der Lösungsviskosität erfaßt ist.

Tabelle 2

Vers. Nr.	Std.	Std.	Std.	Std.
23	(7½)	—	—	↗13–15
24	6½	↗9–9½		
25	$7^1/_4$	10	↗11½–13	
26	$7^1/_4$	9½	↗11½	
27	—	$9^3/_4$	↗11½–12½	
28	$7^3/_4$	—	11	↗12–13½
29	—	—	—	↗13–14
30	6½	8	↗10	
32		—	—	↗11–12½
33		—	—	—
34		8	—	(11) ↗12–13
35		7½	9½	$12^1/_4$ $13^3/_4$–15
36		7½	($9^1/_4$)	$11^3/_4$ ↗12½–14
37	$6^3/_4$	$7^3/_4$	$9^1/_4$	$12^3/_4$ $13^3/_4$

Man sieht deutlich, daß die Maxima immer nach etwa der gleichen Kondensationszeit auftreten, am deutlichsten das erste nach etwa $7^1/_2$ Stunden, das auch besonders hohe Werte erreicht, ihm folgt ein kleineres nach etwa $9^1/_2$ Stunden, dann wieder ein größeres nach 12 Stunden und vielleicht nach 14 bis 15 Stunden wieder ein kleineres. Daß die Abweichungen der Extrempunkte in den Viskositätszeitkurven nicht willkürlich sind und dadurch weiter begründet erscheinen, geht aus dem folgenden Abschnitt IV über die Beziehungen zwischen η und $\bar{P}_v$ hervor, auf den an dieser Stelle verwiesen sei.

Die hier beschriebene Erscheinung steht nun nicht allein. Ganz neuerdings erschien eine Arbeit von D. Heikens[21]), wo zwar die Caprolactampolymerisation mit Natrium behandelt wird und ein Maximum im Verlauf der Schmelzviskosität bei einigen Minuten Reaktionszeit gefunden wird, was durch Änderung der molekularen Verteilung erklärt wird.

Die zweite Arbeit in dieser Richtung ist von T. Wall und L. F. Beste[22]).

[21]) D. Heikens, Makromol. Chem. (Staudinger-Festband) **18/19**, 62 (1952).

[22]) T. Wall u. L. F. Beste, J. Amer. Chem. Soc. **69**, 1761 (1947). – Anmerkung bei Korrektur: s. a. M. A. Lunina u. N. I. Kobosew, J. physik. Chem. UdSSR **28**, 745 (1954).

Die Autoren polymerisierten *GR-S*-Kautschuk und fanden 1947, daß nach einem Umsatz von 60% das Molekulargewicht plötzlich sehr stark wächst, bei 77% Umsatz ebenfalls ein Maximum erreicht und dann wieder abfällt. Die Autoren nehmen an, daß der plötzliche Anstieg des Polymerisationsgrades nicht durch die Bildung neuer langer Molekeln verursacht wird, sondern daß die vorhandenen miteinander reagieren, was damit zur Vernetzung führt. Im Falle des Kautschuk handelt es sich zwar um eine Polymerisation und bei Caprolactam nach den neuen Arbeiten, z. B. [20]), um eine Kondensation, doch sei auf die Parallele hierzu hingewiesen.

Von den anscheinend zunächst mehr äußeren Gründen, die die Ursache für das periodische Verhalten der Viskosität sein könnten, rechneten wir oben immerhin noch mit der Ungleichmäßigkeit im räumlichen Reaktionsgeschehen, die sich in eine zeitliche Periodizität umwandeln könnte, wenn dies auch nicht sehr wahrscheinlich ist. Weiterhin könnte aber auch das eigentliche Reaktionsgeschehen komplizierterer Natur sein. Insbesondere von Skrabal[23]) sind die Bedingungen für den periodischen Ablauf in homogenen Reaktionen eingehend untersucht und dargestellt worden. Es ergeben sich Möglichkeiten für solche beim Ablauf mindestens zweier nebeneinander laufender Reaktionen mit verschiedenen Reaktionsgeschwindigkeiten. Solche Möglichkeiten dürften in den vorliegenden Systemen durchaus bestehen. Sehr gefördert würde das Auftreten der Periodizitäten, wenn die Reaktionen gar keine echten homogenen Reaktionen sind, sondern mikroheterogene Reaktionen, wofür bei Hochpolymeren ebenfalls Möglichkeiten vorliegen dürften. Einen Hinweis auf eine evtl. vorliegende Mikroheterogenität kann man in den weiter unten mitgeteilten Ergebnissen sehen, nach denen die Reaktionsgeschwindigkeit durch Rühren sehr wesentlich erhöht wird.

Vermutungen über den Reaktionsablauf im einzelnen hier zu bringen, wäre verfrüht; Ansätze hierzu siehe[2]).

IV. Die Beziehungen zwischen der Schmelzviskosität und dem Durchschnittspolymerisationsgrad

a) Allgemeine Betrachtung

Aus den Ergebnissen geht hervor, daß es zweckmäßig wäre, bei Verfolgung des Kondensationsvorganges die Schmelzviskosität statt der Lösungsviskosität in vermehrtem Maße heranzuziehen. Während letztere mit dem $\overline{P}_v$ etwa linear steigt, wächst erstere stärker als linear. Infolgedessen spricht gerade bei den höheren, technisch so wichtigen Polymerisationsgraden von 20000 und darüber die Schmelzviskosität auf kleine Veränderungen in der Schmelze viel empfindlicher an als die Lösungsviskosität; oder anders ausgedrückt ist die Schmelzviskosität ein viel empfindlicherer Indikator für den Zustand der Schmelze als die Lösungsviskosität.

Setzt man die Schmelzviskosität zur Lösungsviskosität des nicht extrahierten Produktes in Beziehung, ist es das Gegebene; denn beide beziehen sich auf das gleiche Produkt. Setzt man aber die Schmelzviskosität zur Lösungsviskosität des extrahierten Produktes in Beziehung, muß man sich vergegenwärtigen, daß es sich hierbei um zwei verschiedene Substanzen handelt. Es hat jedoch insofern seine Berechtigung, weil beim technischen Prozeß das fertige Perlon in den meisten Fällen im festen Zustand noch extrahiert wird und die technischen Eigenschaften des extrahierten Produktes von Bedeutung sind. Es ist daher wichtig, von dem Zustand der Schmelze, die ja die niederpolymeren Anteile noch enthält, auf den des fertigen, also extrahierten Materials schließen zu können.

Bei Verwendung des aus der Lösungsviskosität berechneten $\overline{P}_v$ als Bezugsgröße ist aber einzuwenden, daß Matthes ausdrücklich betont hat, daß diese Formel nur für das extrahierte Produkt gültig ist. Wenn sie hier dennoch auf das nicht extrahierte Material angewendet wird, so geschieht es in erster Linie, um eine Bezugsgröße zu erhalten, die vom Einfluß der Extraktion frei ist. Da außerdem, wie bereits erwähnt, in der Schmelze wahrscheinlich Normalverteilung der Molekulargewichte vorliegt, dürfte ihre Anwendung nicht so ganz unberechtigt sein und der Fehler in erträglichen Grenzen liegen.

b) Exakte Beziehungen zwischen $\eta_{\text{Schm.}}$ und $\overline{P}_v$

Es ist naheliegend, für eine graphische Darstellung der $\eta_{\text{Schm.}}$ gegen $\overline{P}_v$ die gleichen Koordinaten zu wählen, wie sie Flory und Mitarb.[3]) u.[4]) verwandten, d.h. also, $\log \eta_{\text{Schm.}}$ gegen $\sqrt{\overline{P}_v}$ aufzutragen.

In der Tat liegen die Meßpunkte jedes Versuches für das nicht extrahierte wie für das

[23]) A. Skrabal, Homogenkinetik (Dresden und Leipzig 1941).

extrahierte Produkt jeweils auf einer geraden Linie, wie dies die Abb. 8 und 9 für die Versuche 33 und 24 der Abb. 1 und 2 zeigen. Entsprechend dem einsinnigen Kur-

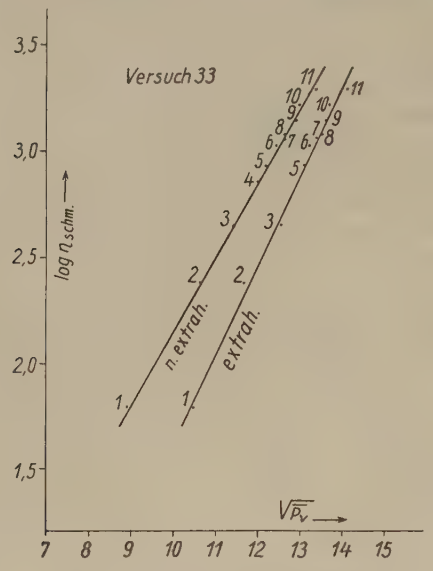


Abb. 8. Versuch 33 s. Abschn. IVb.

venverlauf der Abb. 1 folgen auch auf der Abb. 8 die Meßpunkte in der laufenden Bezifferung der zeitlichen Aufeinanderfolge. Besonders bemerkenswert ist, daß auch die Punkte der Extremwerte der Abb. 2 sich in

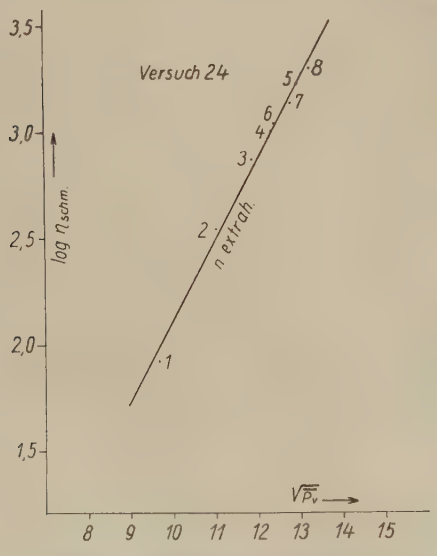


Abb. 9. Versuch 24 s. Abschn. IVb.

die Gerade der Abb. 9 gut einfügen, nur ist die Reihenfolge der Bezifferung der Meßpunkte naturgemäß jeweils gestört. Auch hieraus kann man schließen, daß die gefundenen Extremwerte eine reale physikalische Bedeutung haben.

Es fügen sich dagegen nicht die log $\eta_{\text{Schm.}}$-Werte ein, deren erhöhte Werte durch Überhitzung des Viskosimeters (s. III b) 1.) gewonnen wurden [s.[2])].

Mittelt man aus sämtlichen Versuchen die Konstanten der Gleichungen für die Geraden, so erhält man für

nicht extrahiertes Perlon:

$$\log \eta_{\text{Schm.}} = 0{,}362 \sqrt{P_v} - 1{,}49;$$

für extrahiertes Perlon:

$$\log \eta_{\text{Schm.}} = 0{,}403 \sqrt{P_v} - 2{,}33.$$

Als Bezugstemperatur, bei der diese Gleichungen gelten, muß 252 ± 1° C angenommen werden, die mit dem Thermoelement im Inneren der Schmelze gemessene Temperatur und nicht die Badtemperatur von 251±0,5° C.

Mit Hilfe der Fehlerrechnung erhält man die mittleren Fehler der Konstanten der Gleichungen (also nicht der Messungen!) und kann angeben:

Für nicht extrahiertes Perlon:

$a_{\text{ne.}} = 0{,}362 \pm 0{,}007$ d. i. ± 2% Fehler
$b_{\text{ne.}} = 1{,}49 \pm 0{,}08$ d. i. ± 5% Fehler

für extrahiertes Perlon:

$a_{\text{e.}} = 0{,}403 \pm 0{,}01$ d. i. ± 2,5% Fehler
$b_{\text{e.}} = 2{,}33 \pm 0{,}14$ d. i. ± 6 % Fehler

V. Der Einfluß des mechanischen Rührens auf den Kondensationsverlauf

Die oben erwähnten Überlegungen über den Einfluß der Bewegung auf den Kondensationsverlauf veranlaßten uns, nachzuprüfen, wie ein starkes Umrühren der im Kondensationsprozeß befindlichen Masse auf diese wirken würde. Bisher wurden nur zwei Versuche angestellt, die aber doch schon ein bemerkenswertes Resultat ergaben. Bei beiden Versuchen ist die Schmelze mit einem auf die Kondensationstemperatur vorgewärmten spatelförmigen Glasstab in gleichen Zeitabständen, und zwar 10–15 Minuten vor jeder Viskositätsmessung einige Minuten intensiv durchgerührt, indem der Glasstab gleichzeitig gedreht und nach oben und unten bewegt wurde.

Im Versuch 38 ist bis zu 7 Stunden zwar kein Unterschied im Verlauf der Kondensation gegenüber früheren Versuchen bemerkbar, die Viskositäten sind von der gleichen Größe wie dort. Auch der bei 7 Stunden allgemein beobachtete steile Anstieg der Viskosität tritt hier in Erscheinung, dann aber fällt die Viskosität nicht wieder ab,

sondern steigt weiter, wenn auch nicht mehr so stark, um nach 11 Stunden erneut extrem schnell zu wachsen, so daß der Durchschnittspolymerisationsgrad Werte erreicht, die ganz bedeutend über denen liegen, die bei früheren Versuchen jemals erreicht wurden.

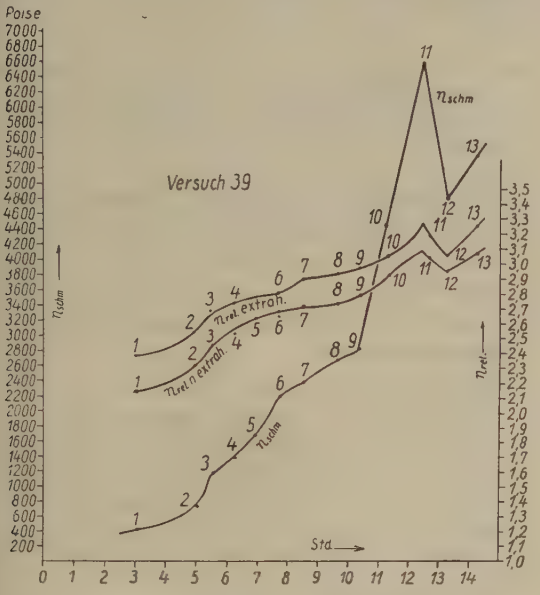


Abb. 10. Versuch 39 s. Abschn. V.

Der Versuch 39, Abb. 10 ist während der ersten 12 Stunden in ganz gleicher Weise verlaufen wie Versuch 38, nach 12½ Stunden steigt auch hier die Viskosität schnell zu extrem hohen Werten. Sie fällt nachher ab, um dann erneut anzusteigen.

Sehr beachtlich ist, daß durch Rühren die Kondensationsgeschwindigkeit und die errechneten Kondensationsgrade, abgesehen von den Anfangsstadien, wesentlich erhöht werden. Die Reaktion verhält sich also im fortgeschrittenen Stadium hinsichtlich des großen Einflusses der mechanischen Bewegung ähnlich wie eine heterogene Reaktion. Die Feststellung könnte, wie oben schon angedeutet, von theoretischem und auch von technischem Interesse sein.

Für die Bereitwilligkeit zu klärenden Diskussionen über die aufgetretenen Fragen danken wir zunächst den Herren Professoren W. Voss und H. Klare, Herrn Dr. A. Matthes und den Herren vom Institut für Faserstoff-Forschung Teltow.

Während unsere Arbeiten in der geschilderten Weise zu einem vorläufigen Abschluß gebracht wurden, erschienen Arbeiten von F. Wiloth über die Kinetik der ε-Caprolactam-Polymerisation, Makromol. Chem. **14**, 156; **15**, 98, 106 (1954/55); Z. phys. Chem. N. F. **5**, 66 (1955); Kolloid-Z. **143**, 129 (1955); **144**, 58 (1955), mit W. Dietrich ebenda **143**, 138 (1955). Herr Dr. Wiloth hatte die Freundlichkeit, mit uns in eine Diskussion über unsere Resultate einzutreten. Hierfür und für einige Hinweise möchten wir Herrn Dr. Wiloth auch an dieser Stelle danken.

Frl. Ilse Brandt sprechen wir unseren besten Dank für ihre eifrige Hilfe bei der Ausführung der Messungen aus.

Zusammenfassende Bemerkungen

Über die wesentlichen experimentellen Ergebnisse hatten wir schon früher kurz in einer Diskussionsbemerkung auf der Fachkonferenz „Fasern aus synthetischen Hochpolymeren“[24]) berichtet. Sie lassen sich folgendermaßen zusammenfassen. Der Verlauf der Schmelzviskosität und der Lösungsviskosität kann, besonders unter den näher gekennzeichneten Bedingungen, in den ersten etwa 13 Stunden der Kondensation ein oder mehrere Maxima aufweisen. Diese Periode der Maxima kann auch durch einen Verlauf mit einem einfachen Wendepunkt ersetzt sein. Solche Maxima sind von uns auch bei einem Material anderer Herkunft als dem hier beschriebenen aufgefunden worden. Die Reaktionsgeschwindigkeit hängt in den späteren Stadien sehr stark von einem Durchrühren der Reaktionsmasse ab.

Bei bisherigen kinetischen Untersuchungen ergab sich gewöhnlich eine monotone Zunahme des Kondensationsgrades mit der Zeit, wie z. B. schon A. Matthes[25]) fand. Bemerkenswerterweise wurde zur mathematischen Analyse meist auch schon die Annahme zweier oder mehrerer konkurrierender Reaktionen gemacht, wie sie, wie oben angedeutet, natürlich in besonderem Maße zur Deutung eines nicht monotonen Verlaufs benötigt würde.

Die Bewertung der aufgefundenen Effekte hängt natürlich sehr stark davon ab, ob man dazu neigt, sie als Störeffekte des an sich typischen monotonen Verlaufes aufzufassen, die wesentlich durch Nebenumstände bedingt sind, oder ob man sie als eine wesentliche Variante des Kondensationsverlaufes ansehen will. Wir möchten die Frage noch als durchaus offen betrachten.

Im selben Sinne muß man auch den aufgefundenen starken Einfluß des Durchrührens und damit jedes Bewegungsvorganges auf den Kondensationsverlauf beurteilen. Immerhin kann man hierzu vermuten, es gehöre damit vielleicht zu den Wesenszügen von Kondensationsvorgängen Hochmolekularer, daß sie in Fragen der Kinetik eine Mittelstellung zwischen homogenen und heterogenen Reaktionen einnehmen können.

Eine Deutung der Erscheinungen im einzelnen ist noch nicht durchführbar, die Arbeiten darüber werden weiter fortgesetzt.

[24]) Faserforschg. Textiltechn. **6**, 268 (1955).
[25]) A. Matthes, Makromol. Chem. **5**, 197 (1950); Chem. Techn. **4**, 129 (1952).

Aus dem Institut für Technische Physik der Technischen Hochschule Darmstadt

Orientierung in gedehnten und getemperten Polyäthylen-Folien

Von Rudolf Kaiser

Mit 11 Abbildungen in 46 Einzeldarstellungen und 2 Tabellen

(Eingegangen am 4. Februar 1956)

1. Einleitung

Diese Arbeit schließt sich an Untersuchungen der Temperaturabhängigkeit des Ultrarotspektrums von Polyäthylen an (1). Sie stellt sich die Aufgabe, mit Hilfe von polarisiertem Ultrarot-Licht Aufschlüsse über den Zustand orientierter Polyäthylenfolien zu gewinnen. Ultrarotmessungen mit polarisiertem Licht sind schon von mehreren Autoren durchgeführt worden (2—7). Im folgenden wird zum erstenmal systematisch das Verhalten von Polyäthylen bei verschiedenen Dehnungen mit Hilfe des Ultrarotspektrums studiert. Um möglichst eingehende Aufschlüsse zu erhalten, haben wir Folien mit verschiedener Struktur dem Dehnungsprozeß unterworfen.

In der vorliegenden Arbeit beschränken wir uns auf das langwellige Dublett bei 13,8 μ[1]). Dieses Dublett ist besonders interessant, da die Bande bei 13,7 μ dem kristallinen Zustand (8—9) zugeschrieben wird. Ultrarot-Untersuchungen können so einen Beitrag zu der Frage liefern, ob bei mechanischer Verformung von Polyäthylenfolien eine Änderung des kristallinen Anteils erfolgt.

Messungen mit polarisiertem Licht an Folien parallel und senkrecht zur Zugrichtung vernachlässigen stets die 3. Komponente. Man muß bei der Auswertung immer berücksichtigen, daß bei dieser zweidimensionalen Beobachtungsart Dipole verschwinden können, indem sie sich senkrecht zur Folienebene einstellen. Dieser Punkt wurde von uns im Gegensatz zu anderen Arbeiten berücksichtigt.

2. Experimentelles

Selbsthergestellte Folien werden ähnlich wie bei Rugg, Smith und Wartmann (5) durch Ausgießen einer heißen etwa 1%igen Lösung von Polyäthylen in CCl_4 auf Glasplatten gewonnen. Leider sind solche Gießfolien geringer Schichtdicke trotz anschließender Temperung mechanisch nicht sehr stabil. Technisch hergestellte Folien besitzen diesen Nachteil nicht, sie weisen jedoch sämtlich eine Orientierung auf.

Angaben über Dehnung und Dickenbestimmung der Folien sind bereits in der vorangegangenen Arbeit (1) enthalten. Hinzuzufügen ist noch, daß wegen der Mittelung über mehrere Bestimmungen die Schichtdicke manchmal auch auf zehntel μ angegeben wird.

Der verwendete Polarisator besteht aus 6 dünnen Selenschichten, die eine gute Polarisation gewährleisten[2]).

Die Temperung der Proben erfolgt in einem Heraeus-Trockenschrank ohne Luftumwälzung; die angegebenen Temperaturen sind daher nur auf einige Grad C genau. Alle Proben werden bei Zimmertemperatur gemessen.

3. Bemerkungen zur Auswertung und zur Halbwertsbreite

Will man quantitative Aussagen machen, so muß man die Absorptionskonstante kennen. Das ist in unserem Fall besonders zwingend, da sich die Dicke bei Verformung ständig ändert. Die richtige Größe wäre die Absorptionsstärke $\int K_\nu d\nu$. Sie ist jedoch wegen des breiten Ausläufers der Banden in vielen Fällen nur schwer zu erhalten.

Aus einer Reihe von Meßkurven ergibt sich, daß für die 13,7 μ-Komponente die Absorptionskonstante im Bandenmaximum der Absorptionsstärke gut proportional ist. Wir haben daher im folgenden stets die Absorptionskonstante im Maximum angegeben, die bei dieser Komponente immer auch ein Maß für die jeweilige Absorptionsstärke ist.

Schwieriger liegen die Verhältnisse bei der 13,9 μ-Komponente. Genaue Untersuchungen zeigen, daß die Halbwertsbreite dieser Bande bei Dehnen der Folien zunimmt. Mit unpolarisiertem Licht beobachtet man eine Zunahme der Halbwertsbreite um etwa den Faktor 1,4, mit polarisiertem Licht für $\mathfrak{E}_\perp$ um einen Faktor von weniger als 1,2. Besonders große Halbwertsbreiten findet man bei Messungen an stark gedehnten Proben in der Richtung $\mathfrak{E}_\parallel$. Die Breiten erscheinen bei solchen Folien um einen Faktor 2 bis 5 gegenüber der ungedehnter Folien vergrößert (eine genaue Bestimmung der Halbwertsbreiten für $\mathfrak{E}_\parallel$ an stark gedehnten Proben ist wegen der kleinen Absorptionskonstanten nicht möglich). Da aus den in der Arbeit wiedergegebenen Absorptionskonstanten der 13,9 μ-Bande keine quantitativen Schlüsse gezogen werden, ist es ohne Belang, daß Absorptionsstärke und Ab-

[1]) An anderen UR-Banden werden z. Z. Messungen in unserem Institut vorgenommen.

[2]) Für die Herstellung des Polarisators sei den Herren Häfele und Alexander bestens gedankt.

sorptionskonstante im Bandenmaximum einander nicht proportional sind.

Bei der Bestimmung der Absorptionskonstanten wurde wie üblich Symmetrie der Banden, Additivität der Absorptionskonstanten bei Überlappung und kontinuierlicher Untergrund (gemessen seitlich der Absorptionsstelle) angenommen.

4. Ausgangsfolien ohne Orientierung

Um den Einfluß der durch Verformen bewirkten Orientierung auf die UR-Absorption feststellen zu können, haben wir zunächst Ausgangsfolien ohne jede Orientierung verwendet. Sie wurden durch Gießen aus Lösung hergestellt. Das in Abb. 1a wiedergegebene Absorptionsspektrum einer solchen Folie ist in zwei zueinander senkrechten Polarisationsrichtungen (die Angaben $\mathfrak{E}_{\parallel}$ und $\mathfrak{E}_{\perp}$ beziehen sich auf die Richtung der später erfolgenden Dehnung) völlig gleich. Die Folien besitzen also tatsächlich keine Orientierung. Mit zunehmender Dehnung nimmt die Durchlässigkeit für $\mathfrak{E}_{\parallel}$ sehr stark zu, während sich die Durchlässigkeit für $\mathfrak{E}_{\perp}$ nur wenig ändert. Bei 380% Dehnung ist die Absorption für $\mathfrak{E}$ parallel zur Zugrichtung nahezu völlig verschwunden (große Durchlässigkeit). Da die Ursache für die Absorption bei 13,8 μ Schwingungen senkrecht zur Kettenachse

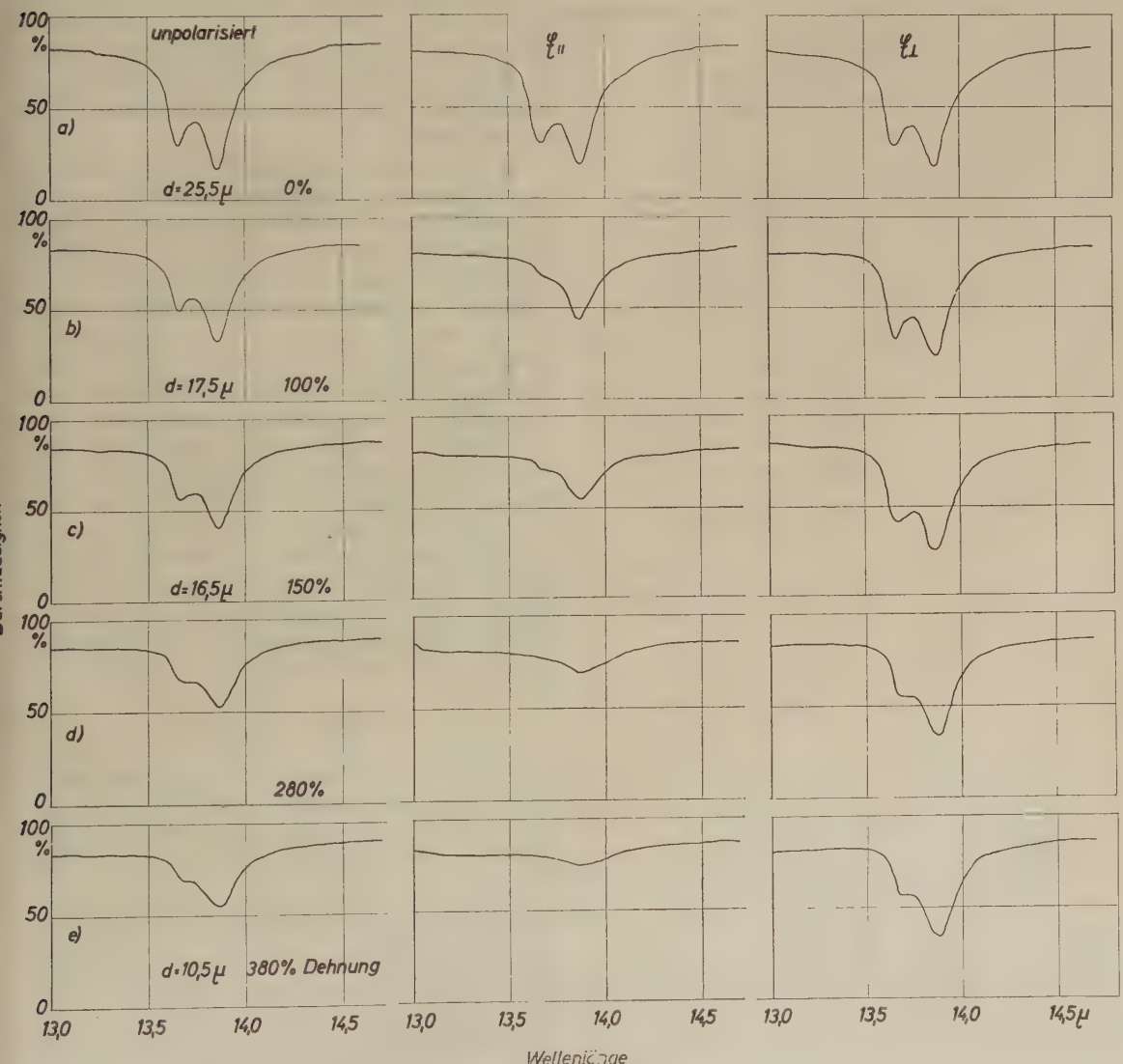


Abb. 1a—e. Änderung des 13,8 μ-Dubletts im Spektrum des Polyäthylens bei Dehnung*). a: Orientierungsfreie Folie als Ausgangszustand. $\mathfrak{E}_{\parallel}$ und $\mathfrak{E}_{\perp}$ bezogen auf die Dehnungsrichtung. Verformungs- und Meßtemperatur 20° C

*) Die Dicke bei Messung 1d war sehr ungleichmäßig, daher wurde kein Zahlenwert angegeben.

sind[3]), bedeutet das, daß es in dieser stark gedehnten Folie kaum mehr Molekülketten gibt, die senkrecht zur Zugrichtung liegen. Nahezu alle Ketten sind bereits in die Dehnungsrichtung eingeschwenkt. Aus den Kurven ersehen wir ferner rein qualitativ, daß schon bei einer Dehnung von 100% die 13,7 μ-Komponente parallel zur Verformungsrichtung verschwindet, während senkrecht zur Dehnungsrichtung auch bei starken Verformungen immer noch ein Anteil verbleibt.

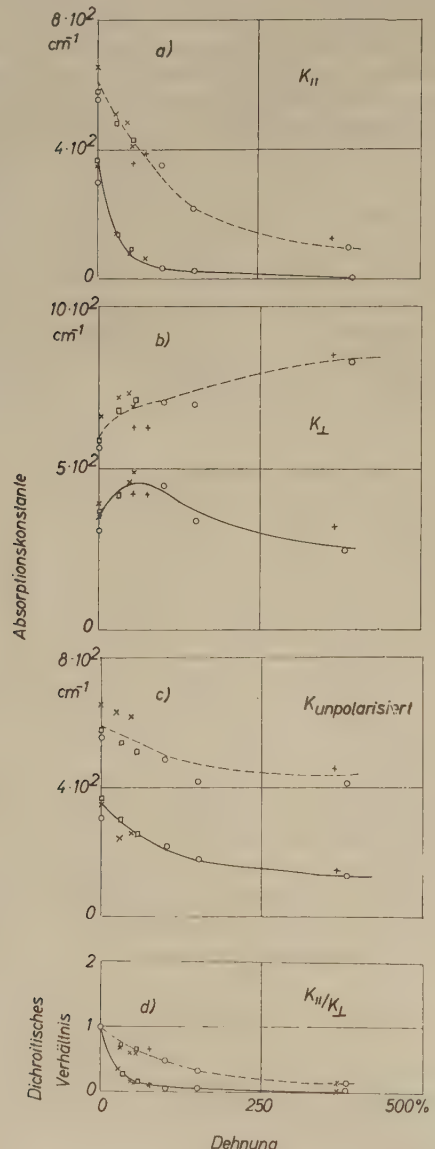


Abb. 2a—d. Absorptionskonstanten und dichroitische Verhältnisse bei steigender Dehnung, wenn orientierungsfreie Folie als Ausgangszustand dient.
——$\lambda = 13{,}7\ \mu$; ---- $\lambda = 13{,}9\ \mu$

Die aus solchen Messungen berechneten Absorptionskonstanten sind in Abb. 2 wiedergegeben. $K_{\parallel}$ fällt für beide Komponenten mit steigender Dehnung ab. Dabei ist die Abnahme von $(K_{\parallel})_{13,7}$ beträchtlich stärker als von $(K_{\parallel})_{13,9}$[4]), wie wir bereits aus Abb. 1 qualitativ abgelesen hatten. Ganz anders ist das Verhalten von $K_{\perp}$. $(K_{\perp})_{13,9}$ nimmt mit steigender Dehnung zu. $(K_{\perp})_{13,7}$ durchläuft zunächst ein kleines Maximum und fällt schließlich auf etwa die Hälfte des Anfangswertes ab.

Ein Maß für die durch Dehnung bewirkte Orientierung ist das dichroitische Verhältnis $K_{\parallel}/K_{\perp}$, das wir in Abb. 2d dargestellt haben. Bei Dehnung von knapp 400% liegt $(K_{\parallel}/K_{\perp})_{13,9}$ bei etwa 0,1, während $(K_{\parallel}/K_{\perp})_{13,7}$ schon bei 100% Dehnung unter diesen Wert abgesunken ist.

Wir wollen als Ergebnis an dieser Stelle nur festhalten, daß die kleinen Werte des dichroitischen Verhältnisses für eine starke Ausrichtung der Molekülketten sprechen und daß die beiden Komponenten bei 13,7 μ und 13,9 μ sich sehr verschieden verhalten.

Wir haben bisher nur von Messungen in Richtung $\mathfrak{E}_{\parallel}$ und $\mathfrak{E}_{\perp}$ gesprochen. Untersuchungen unter verschiedenen Winkeln zur Dehnungsrichtung zeigen, unabhängig von der Größe der Dehnung, einen monotonen Gang der Absorptionskonstanten mit dem Winkel des Polarisators. In Zugrichtung liegt die größte Durchlässigkeit (kleinste Absorptionskonstante) und senkrecht dazu die kleinste Durchlässigkeit (größte Absorptionskonstante) vor. Berechnet man, wie es meist geschieht, eine Art „mittleren" Orientierungswinkel[5]) nach der Beziehung

$$\sin^2 \varepsilon = \frac{2\,K_{\parallel}/K_{\perp}}{2 + K_{\parallel}/K_{\perp}},$$

so erhält man für Dehnungen von knapp 400% einen Wert für ε von etwa 20°. Es ist im Zusammenhang hiermit bemerkenswert, daß Krimm und Brown (11) aus Röntgenmes-

[3]) Das Dublett ordnet man nach Sheppard und Sutherland (10) einer Rockingschwingung der CH_2-Gruppe zu. Diese Schwingung erfolgt senkrecht zur Kettenachse der Moleküle.

[4]) Hätte man anstelle der Absorptionskonstanten im Bandenmaximum die Absorptionsstärke aufgetragen, so würde sich gemäß Abschnitt 3 für die 13,7 μ-Komponente (mit Ausnahme des Ordinatenmaßstabes) nichts ändern. Für die 13,9 μ-Komponente fällt jedoch bei den Messungen nach Abb. 2 $(\int K_{\nu} d\nu)_{\parallel}$ bei 380% Dehnung nur um den Faktor 3 ab [$(K_{\parallel})_{13,9}$ vermindert sich dabei um den Faktor 6] und ändert sich $(\int K_{\nu} d\nu)_{\text{unpol.}}$ bei Dehnung nur geringfügig (weniger als $K_{\text{unpol.}}$ in Abb. 2c).

[5]) Dieser Winkel ε ist jedoch nicht das arithmetische Mittel.

sungen bei Dehnung zwischen 30% und 200% einen Winkel zwischen Dehnungs- und Kettenrichtung von 27° ermitteln.

5. Ausgangsfolien mit Orientierung

Tempert man eine nach Abb. 1e stark orientierte Folie bei 110° C, so entsteht nicht eine orientierungsfreie Folie. Man erhält nicht ein Spektrum wie in Abb. 1a, sondern das in Abb. 3a wiedergegebene Spektrum. Die beiden Komponenten des Dubletts sind weitgehend entgegengesetzt polarisiert. Es hat sich demnach ein neuer Orientierungszustand eingestellt. Auf diese Erscheinung haben zum erstenmal Rugg, Smith und Wartmann (5) hingewiesen. Sie wurde dann auch von Krimm (7) zusammen mit Röntgenmessungen diskutiert.

Dasselbe Spektrum (Abb. 3a) besitzen technisch hergestellte Folien. Die Richtung der ursprünglichen Verformung ist an diesen Folien bereits mit dem Auge zu erkennen. Wir werden sie im folgenden als „Vorzugsrichtung" bezeichnen. Dehnt man solche Folien parallel zur Vorzugsrichtung, so erhält man die Ergebnisse der Abb. 3. Sie unterscheiden sich im Vergleich mit Abb. 1 vor allem für $\mathfrak{E}_{||}$.

Eine genauere Betrachtung macht auch hier wieder den Vergleich von Absorptions-

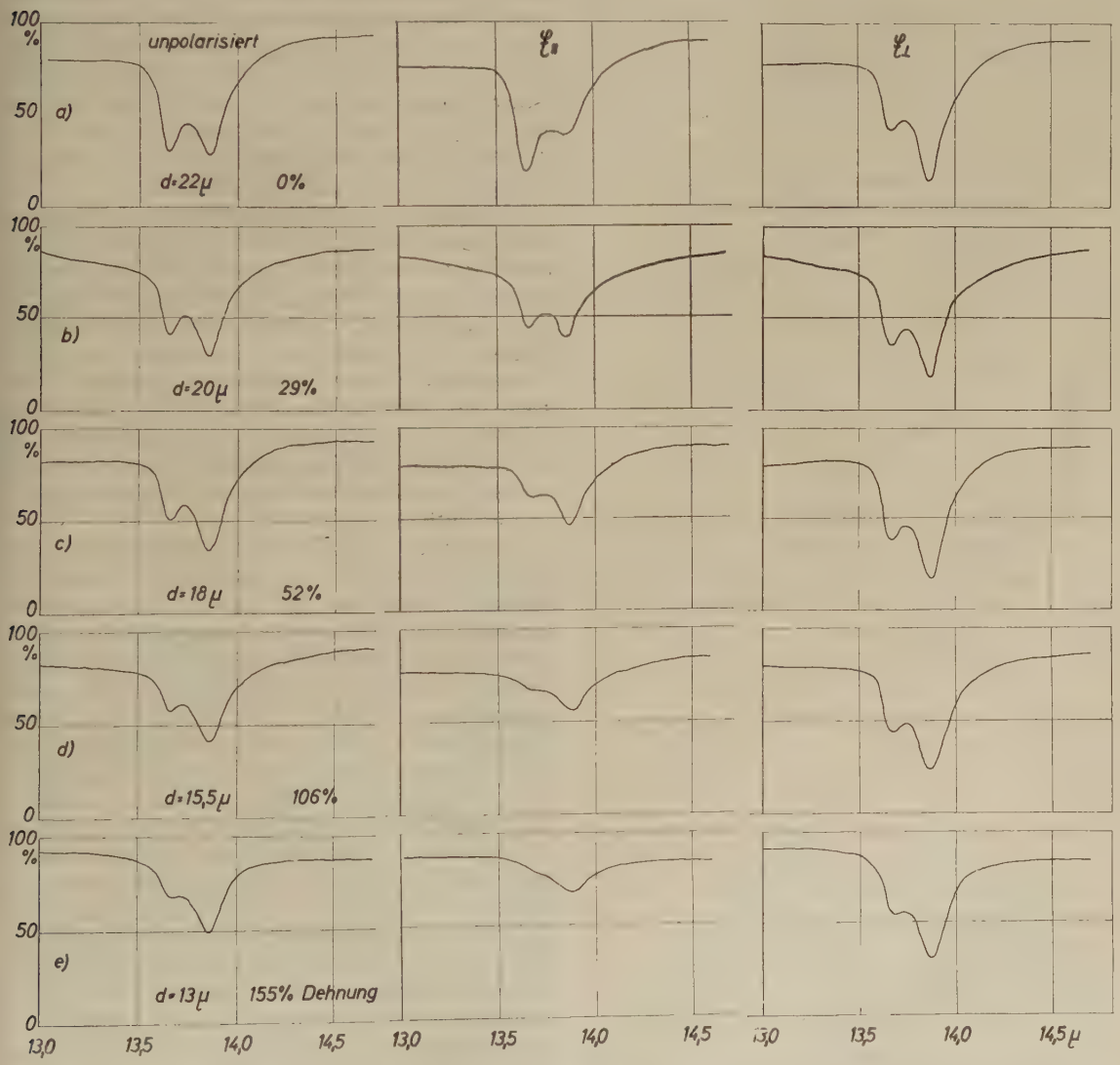


Abb. 3a—e. 13,8 μ-Dublett in gedehnten Polyäthylenfolien. a: Spektrum einer stark gedehnten Folie (Abb. 1e) nach Tempern; dasselbe Spektrum erhält man für eine technische Folie. b—e: Dehnung erfolgte parallel zur „Vorzugsrichtung"

konstanten erforderlich, die wir in Abb. 4 wiedergeben. $(K_{||})_{13,7}$ fällt nach dem großen Wert, den es in der Ausgangsfolie hatte, sehr rasch ab. Bereits bei 155% Dehnung ist ein meßbarer Wert nicht mehr vorhanden. $(K_{\perp})_{13,7}$ durchläuft ein kleines Maximum bei etwa 40% Dehnung, ähnlich wie in Abb. 2b. Das dichroitische Verhältnis der ungedehnten Folie hat infolge der vorhandenen Orientierung Werte, die von eins verschieden sind. Leider rissen unsere Folien bei Dehnungen parallel zur Vorzugsrichtung, die über 175% hinausgehen, so daß die Messungen hier nur einen begrenzten Dehnungsbereich umfassen.

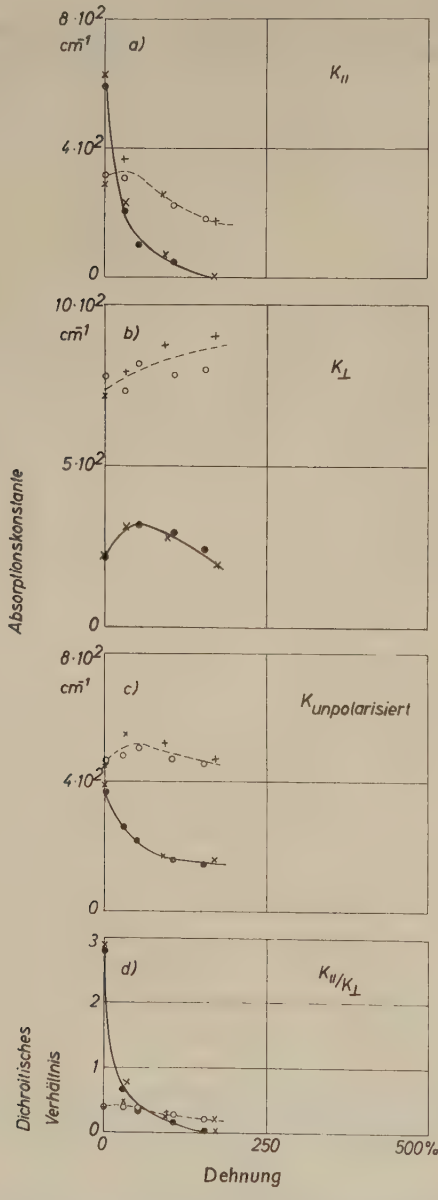


Abb. 4a—d. Absorptionskonstanten und dichroitische Verhältnisse von technischen Polyäthylenfolien, die parallel zur Vorzugsrichtung gedehnt wurden.
—— $\lambda = 13{,}7\,\mu$; ---- $\lambda = 13{,}9\,\mu$

Den Ergebnissen bei Dehnungen parallel zur Vorzugsrichtung wollen wir nun die Verhältnisse gegenüberstellen, die sich zeigen, wenn wir technische Folien senkrecht zur Vorzugsrichtung dehnen. Die maximal erreichbaren Dehnungen sind in diesem Fall besonders groß.

Wir sehen daher in Abb. 5f, daß die von $\mathfrak{E}_{||}$ erfaßte Absorption bei der großen Dehnung von 490% praktisch völlig verschwunden ist. Wir haben also hier einen Fall sehr starker Ausrichtung der Molekülketten vor uns. Dasselbe geht auch aus Abb. 6 hervor. $(K_{||})_{13,7}$ wird schon bei geringen Dehnungen sehr klein und ist bei 400% nicht mehr meßbar. Aber auch $(K_{||})_{13,9}$ hat bei 490% nur noch einen Wert von etwa $0{,}7 \times 10^2\ \mathrm{cm}^{-1}$. Ganz anders ist jedoch das Verhalten von $K_{\perp}$. $(K_{\perp})_{13,9}$ erfährt mit zunehmender Verformung eine besonders starke Zunahme, während $(K_{\perp})_{13,7}$ monoton abnimmt.

Messungen im Dehnungsbereich zwischen 100% bzw. 150% bis etwa 400% sind dabei, ähnlich wie in Abb. 1, nicht möglich, da in diesem Gebiet dünne Polyäthylenfolien die als „neckdown" bezeichnete Erscheinung zeigen. Es können nur unverstreckte oder verstreckte Folien gemessen werden. Die Lage der Meßpunkte in den Abb. 2, 4 und 6 macht es jedoch wahrscheinlich, daß auch im Zwischenbereich ein stetiger Übergang der optisch bestimmbaren Absorptionskonstanten erfolgt.

Um einen besseren Überblick über die bisherigen Messungen zu gewinnen, haben wir unsere Ergebnisse in Abb. 7 zusammengestellt. Die Werte der Ausgangsfolien sind dabei durch Kreise besonders hervorgehoben. Wir entnehmen der Abbildung noch folgende Tatsachen, die bei der Betrachtung der Einzelfiguren nicht zum Vorschein kamen. Die Neigung der Kurven im $(K_{||})_{13,7}$-Dehnungsdiagramm ist um so stärker, je größer die Absorptionskonstante in der unverformten Folie war. Umgekehrt liegen die Verhältnisse bei $(K_{\perp})_{13,9}$. Für $(K_{\perp})_{13,7}$ findet man ein Maximum bei etwa 50% Dehnung nur bei der Lösungsmittelfolie und bei technischen Folien im Fall von Dehnung parallel zur Vorzugsrichtung. Wird jedoch die Folie senkrecht zur Vorzugsrichtung gedehnt, so liegt anfangs ein besonders hoher Wert von $(K_{\perp})_{13,7}$ vor, der im Laufe der Verformung ständig abnimmt. Das Maximum bei 50% wird so unterdrückt. Folgendes wichtige Ergebnis kann man aus Abb. 7 entnehmen:

Unabhängig von der Orientierung der Ausgangsfolie laufen mit zunehmender Dehnung die Kurven für die Absorptionskonstanten und das dichroitische Verhältnis immer mehr zusammen. Es scheint sich also bei hoher Dehnung stets der gleiche Zustand einzustellen.

Diese Vermutung läßt sich durch einen weiteren Versuch erhärten. Wird eine Folie senkrecht zur Vorzugsrichtung um 400% gedehnt, so erhalten wir zunächst den in Abb. 5e wiedergegebenen Befund. Diese stark gedehnte Folie wird nun getempert, wobei die Verformung bis auf eine Restdehnung von 75% zurückgeht. Es fragt sich, ob wir dabei den Ausgangszustand der Abb. 5a wieder erhalten. Was eintritt, zeigt uns Abb. 8. Die beiden Komponenten sind genau entgegengesetzt polarisiert wie in der Ausgangsfolie (Abb. 5a), obwohl die Verformung

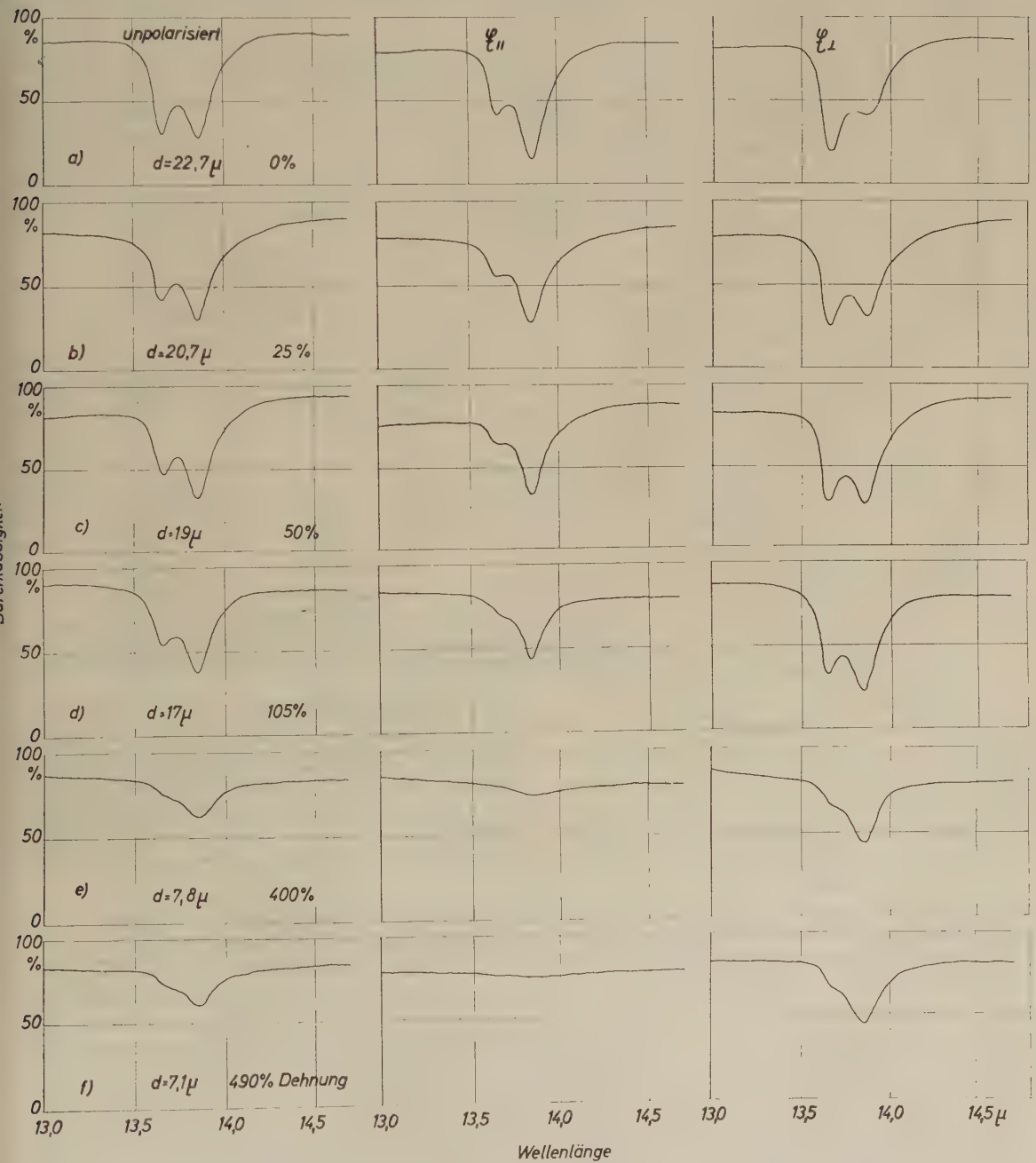


Abb. 5a—f. Spektren einer technischen Folie, senkrecht zur Vorzugsrichtung gedehnt

bis auf einen kleinen Rest wieder aufgehoben ist. Die Erklärung dafür ist sehr einfach. Durch die große Dehnung von 400% erfolgt eine starke Ausrichtung der Molekülketten.

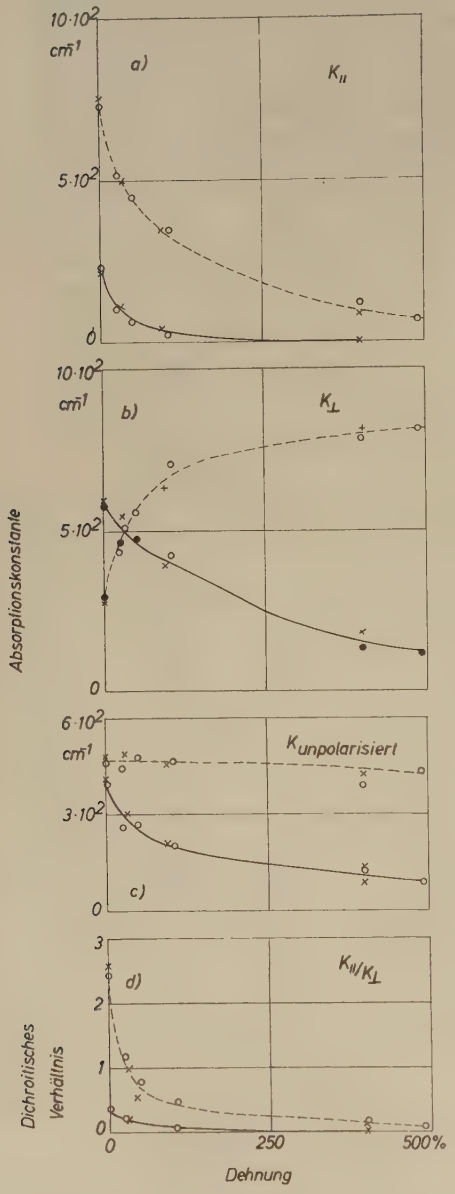


Abb. 6a—d.
Absorptionskonstanten und dichroitische Verhältnisse von technischen Folien bei Dehnung senkrecht zur Vorzugsrichtung.
—— $\lambda = 13{,}7\ \mu$; ---- $\lambda = 13{,}9\ \mu$

Damit wird ein neuer Zustand geschaffen, für den die Vorgeschichte völlig belanglos ist. Nach Tempern tritt dann analog zu Abb. 3a in der Richtung parallel zur Dehnung besonders stark die Komponente bei 13,7 μ, senkrecht dazu die bei 13,9 μ in Erscheinung.

Wir wollen das bisherige Ergebnis folgendermaßen zusammenfassen: Durch Kaltverformung um 400—500% stellt sich in Polyäthylenfolien ein ausgezeichneter Zustand

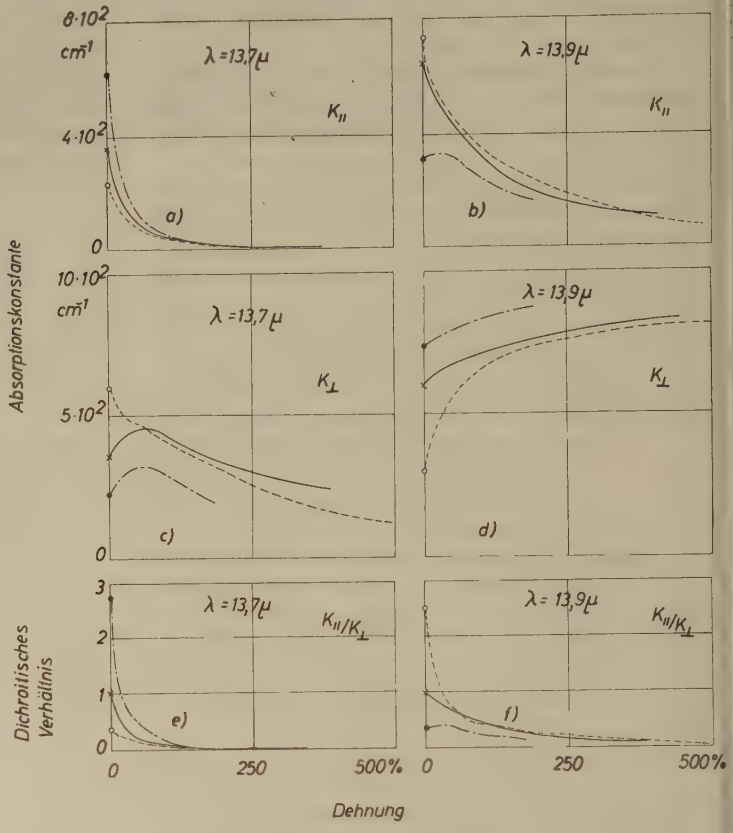


Abb. 7a—f.
Zusammenstellung der in Abb. 2, 4 u. 6 enthaltenen Ergebnisse.
—— orientierungsfreie Folie als Ausgangszustand; —·— bzw. ----- technische Folien, gedehnt parallel bzw. senkrecht zur Vorzugsrichtung

ein. Er ist unabhängig von der Art und Vorzugsrichtung der Ausgangsfolie. Tempert man eine solche stark orientierte Folie, so richtet sich das Spektrum der getemperten Probe nur nach dem zuletzt vorhandenen Orientierungszustand. Die frühere Vorgeschichte ist völlig vergessen.

6. Aufheben der durch Kaltverformung bewirkten starken Orientierung

Als Ausgangsfolie wird eine bei Zimmertemperatur um 380% gedehnte Folie benutzt (Abb. 9a entsprechend Abb. 5e). Durch dosiertes Tempern bei steigenden Temperaturen läßt sich diese makroskopisch meßbare Verformung stufenweise bis auf eine Restdehnung von 90% (Abb. 9f) rückgängig machen. Dabei verändert sich das Spektrum wie in Abb. 9. Besonders auffällig ist das starke

Hervortreten der 13,7 μ-Bande für $\mathfrak{E}_\perp$ in Abb. 9c und d, das wir bei Kaltverformung (Abb. 1, 3, 5) nie beobachtet hatten.

Diese Tatsache äußert sich in Abb. 10 in einem stark ausgeprägten Maximum von $K_\perp$ bei etwa 190% Restdehnung. Man hat diese Abbildung zu vergleichen mit Abb. 4, bei der die Dehnung parallel zur Vorzugsrichtung erfolgte. Bei einer solchen Gegenüberstellung müssen wir berücksichtigen, daß die Messungen bei 0% Dehnung von Abb. 4 mit den Ergebnissen im Endzustand, also bei 90%

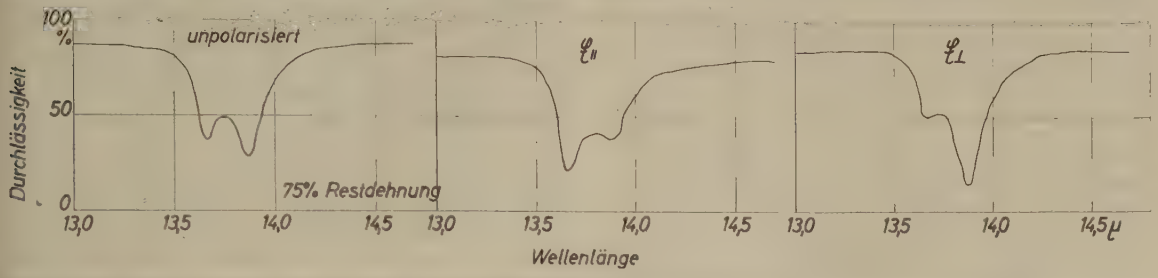


Abb. 8. Spektrum erhalten nach Tempern einer technischen, senkrecht zur Vorzugsrichtung um 400% gedehnten (Abb. 5e) Folie

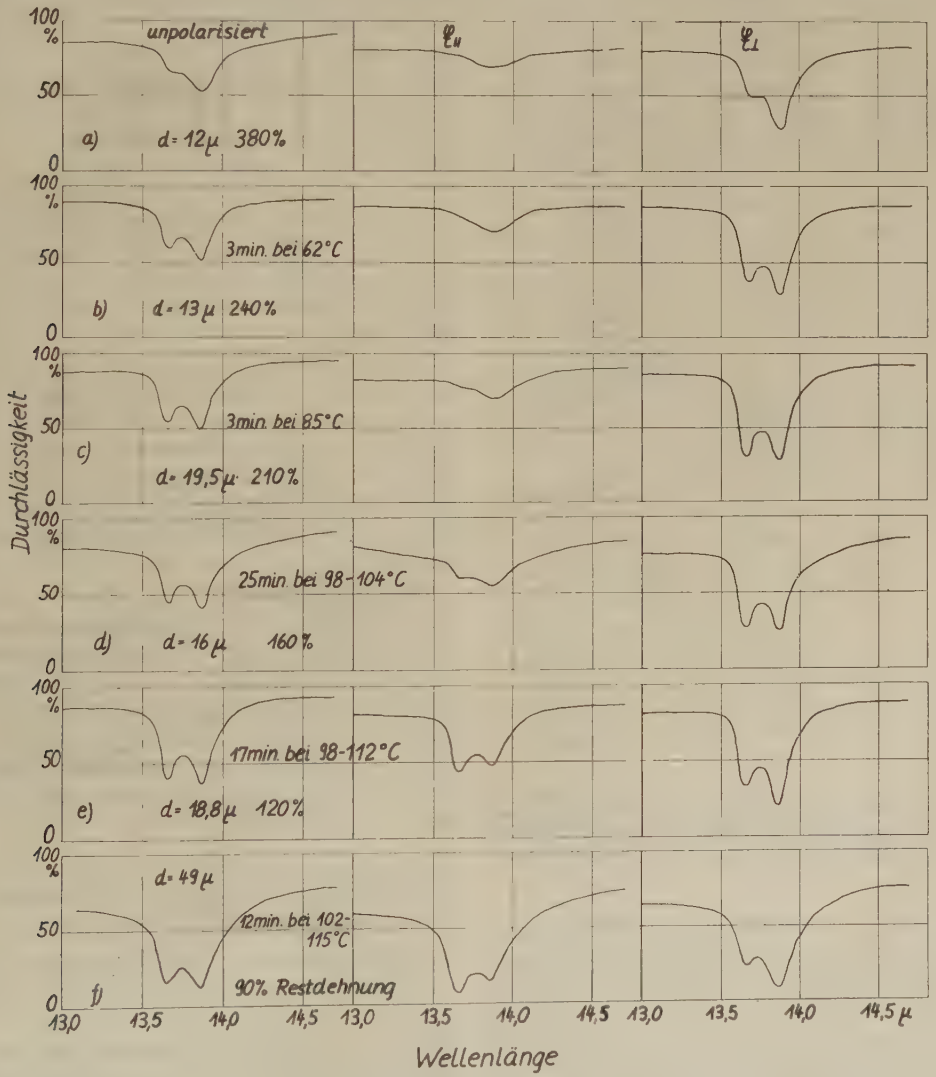


Abb. 9a—f. Um 380% gedehnte Polyäthylenfolie stufenweise getempert und optisch gemessen

Restdehnung von Abb. 10 zu vergleichen sind. Für $K_{\parallel}$, $K_{\perp}$ und $K_{\parallel}/K_{\perp}$ besteht tatsächlich eine weitgehende Übereinstimmung. Wir möchten zunächst nur darauf hinweisen, daß der bei etwa 180% Restdehnung beginnende Abfall von $(K_{\perp})_{13,7}$ (Abb. 10 ist von

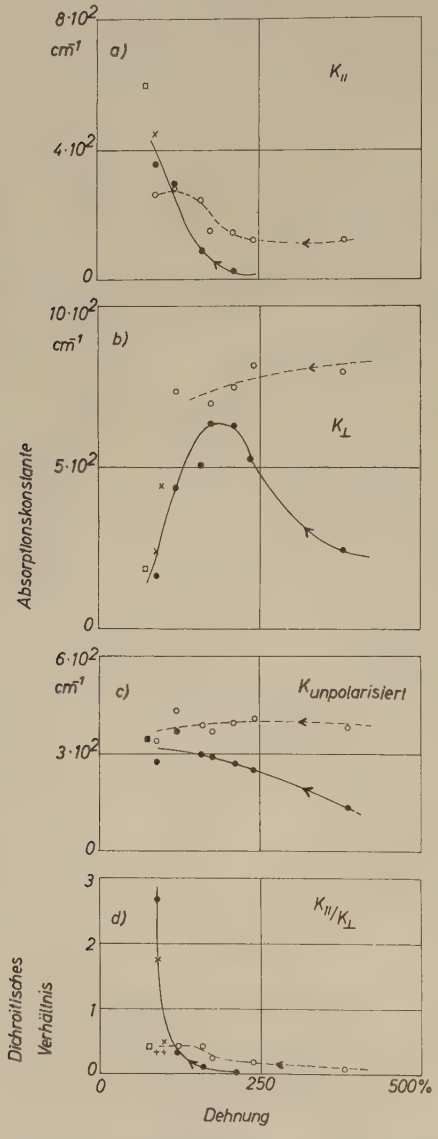


Abb. 10a—d. Absorptionskonstanten und dichroitische Verhältnisse erhalten aus Temperungsmessungen (wie Abb. 9). Kurven werden in Pfeilrichtung durchlaufen. —— $\lambda = 13{,}7\ \mu$; ---- $\lambda = 13{,}9\ \mu$

rechts nach links zu lesen, da die Restdehnung beim Tempern abnimmt) mit einem Anstieg von $(K_{\parallel})_{13,7}$ verknüpft ist. Darin äußert sich die an dieser Stelle beginnende Umorientierung. Die Umgruppierung von kristallinen Bereichen, denen die Absorption bei 13,7 μ ja allgemein zugeordnet wird, kann so schrittweise erfaßt werden.

Offensichtlich hat die in Abb. 9f angegebene Temperatur von 114° C noch nicht ausgereicht, um völlige Isotropie herzustellen. Wir haben daher die Temperatur bis etwa 120° C gesteigert. Leider wächst dabei infolge Schrumpfens die Schichtdicke auf etwa 80 μ an, so daß dann infolge der kleinen gemessenen Durchlässigkeit etwa vorhandene Unterschiede in den beiden Polarisationsrichtungen verlorengehen können. Durch Verwendung eines Filters im Vergleichsstrahlengang (10) läßt sich jedoch bei etwa 8facher Vergrößerung noch bequem messen, wie man aus Abb. 11 ersieht. Zwischen den Durchlässigkeitskurven in beiden Polarisationsrichtungen besteht nun kein Unterschied mehr, jede Orientierung innerhalb der Folie ist also aufgehoben.

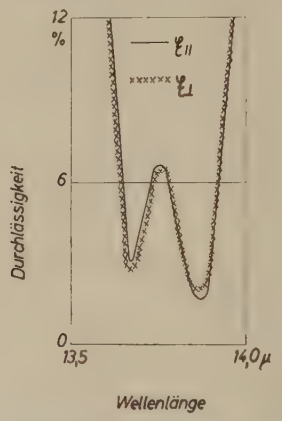


Abb. 11. In Abb. 9f beschriebene Folie bis 120° C getempert. Orientierung ist verschwunden. Filter im Vergleichsstrahlengang

Selbstverständlich ist damit auch ein Verschwinden der Doppelbrechung verbunden. Bringt man aus Lösungsmittel hergestellte (nach Abb. 1a) oder bis kurz unter den Schmelzpunkt getemperte Folien (nach Abb. 11) zwischen zwei gekreuzte Polarisatoren, so bleibt das Gesichtsfeld dunkel. Es wird jedoch aufgehellt, wenn man orientierte Folien untersucht.

7. Aufheben der durch Kaltverformung bewirkten schwachen Orientierung

Im Gegensatz zu den Ergebnissen des Abschnittes 6 findet man beim Tempern schwach verformter Folien folgendes: Dehnt man eine Gießfolie (isotrop) auf 100%, so erhält man den in Abb. 1b wiedergegebenen Befund. Gibt man nun die Enden der zuvor

eingespannten Folie frei, so schnappt sie zusammen und behält nur noch eine Restdehnung von 30—40%. Diese Restdehnung kann man völlig zum Verschwinden bringen, wenn man die Folie bei etwa 80 °C tempert. Das bei Dehnen und Tempern (auch für Zwischenwerte der Verformung) gemessene UR-Spektrum zeigt, daß der Vorgang reversibel verläuft. Nach Aufheben der Dehnung ist auch das UR-Spektrum das gleiche wie zu Beginn der Verformung (Abb. 1a; isotrope Verteilung). Bis etwa 100% gedehnte Folien erfahren also durch Tempern keine Umorientierung, wie dies für stark gedehnte Folien zutrifft (Abb. 3a).

8. Diskussion

Das dem Polyäthylen zugrundegelegte Modell hat folgende Eigenschaften:

Beide Komponenten des Dubletts bei 13,8 μ werden einer Rocking-Schwingung der CH_2-Gruppe senkrecht zur Kettenachse (10) zugeordnet. Davon wird die Komponente bei 13,7 μ nur dem kristallinen (8), (9), die bei 13,9 μ dem amorphen und kristallinen Zustand zugeschrieben (6), (7). Als Ursache für die Aufspaltung der einen Bande, wie sie etwa in der Schmelze vorliegt, nimmt man eine durch das Kristallfeld bewirkte Aufhebung der Entartung an (6), (13). Nach Krimm (7) ist die kurzwellige Komponente einer Schwingung parallel zur a-Achse, die langwellige (und zwar der von kristallinen Bereichen herrührende Anteil) einer Schwingung parallel zur b-Achse der rhombischen Elementarzelle zuzuordnen. Kaltverformung bedeutet Ausrichten der Molekülketten (der Kettenachse liegt die c-Achse der Elementarzelle parallel) in Dehnungsrichtung. Es werden dann hauptsächlich nur noch Schwingungen senkrecht zur Dehnungsrichtung beobachtet.

Bei Temperung erfolgt eine Umorientierung (7), (11). Die a-Achsen stellen sich dabei parallel zur zuvor vorhandenen Zugrichtung ein. Die Komponenten bei 13,7 μ und 13,9 μ zeigen daher in diesem Fall weitgehend entgegengesetzte Polarisation.

Unter Verwendung dieses Modells sollen nun unsere Ergebnisse diskutiert werden. Aus Abb. 7b und d ist zu ersehen, daß bei Dehnung die zum großen Teil von amorphen[6]) Bereichen herrührende Komponente bei 13,9 μ in der Richtung parallel zur Zugrichtung ab-, senkrecht dazu jedoch zunimmt. Das spricht für eine starke Ausrichtung der in den amorphen Bereichen liegenden Ketten in die Dehnungsrichtung. Diese Ausrichtung erfolgt vollkommen kontinuierlich mit zunehmender Dehnung und erreicht etwa den gleichen Endzustand ohne Rücksicht auf die Anordnung in der ungedehnten Folie. Das dichroitische Verhältnis ist dabei ein Maß für die Größe der Orientierung. Insbesondere kann man in Abb. 2d den Übergang von einer zunächst isotropen Verteilung (Kugel) zur anisotropen (Ellipsoid) genau verfolgen.

Auch die allein von kristallinen Bereichen herrührende Komponente bei 13,7 μ nimmt für $\mathfrak{E}_{||}$ nach Abb. 7a in allen Fällen ab. Die gegenüber der 13,9 μ-Bande stärkere Abnahme dieser Komponente könnte man zunächst damit erklären, daß die Ausrichtung der kristallinen Bereiche stärker ist als die der amorphen. Man müßte jedoch dann in Abb. 7c für die Beobachtungsrichtung senkrecht zur Zugrichtung eine entsprechend starke Zunahme der Absorptionskonstanten erwarten. Wie man sieht, ist das aber nicht der Fall. Nur anfangs steigt $(K_\perp)_{13,7}$ an[7]). Trotz einer Abnahme von $(K_{||})_{13,7}$ von $3{,}5 \cdot 10^2$ cm^{-1} auf $1 \cdot 10^2$ cm^{-1} bei 70% Dehnung, nimmt aber $(K_\perp)_{13,7}$ nur von $3{,}5 \cdot 10^2$ cm^{-1} auf $4{,}6 \cdot 10^2$ cm^{-1} in der Lösungsmittelfolie zu. Bei noch größeren Dehnungen fällt $(K_\perp)_{13,7}$ sogar ab.

Eine Abnahme der 13,7 μ-Bande bei zunehmender Dehnung findet man auch aus Messungen mit unpolarisiertem Licht nach Abb. 2c, 4c und 6c. Da die Komponente bei 13,7 μ den kristallinen Bereichen zugeordnet wird, liegt es nahe, auf Grund dieser Beobachtungen zu vermuten, daß der kristalline Anteil in Polyäthylen bei Dehnung geringer wird. Diese Frage wird nach einigen Betrachtungen über die Anordnung der Dipole eingehend diskutiert werden.

Das stark ausgeprägte Maximum von $(K_\perp)_{13,7}$ bei den Temperungsmessungen (Abb. 10b) möchten wir dahin deuten, daß die zunächst völlig in Dehnungsrichtung liegenden Molekülketten sich bei Temperung zu kristallinen Bereichen zusammenfinden. Infolge der vorgegebenen Ausrichtung der Ketten in

[6]) „amorph" ist im Sinne von „nichtkristallin" zu verstehen.

[7]) Für Dehnung senkrecht zur Vorzugsrichtung einer technischen Folie (Abb. 6b und 7c) fällt $(K_\perp)_{13,7}$ bereits bei kleinen Dehnungen ab. Dieses Verhalten ist verständlich. Im ungedehnten Zustand sind hier nahezu alle a-Achsen parallel zur Vorzugsrichtung ausgerichtet. Der Wert für $(K_\perp)_{13,7}$ ist daher besonders groß (siehe Tab. 1). Im Laufe der Verformung geht ein Teil der a-Achsen durch Einschwenken in die Ebene senkrecht zur Zugrichtung bei der Messung verloren. $(K_\perp)_{13,7}$ muß daher mit der Dehnung abnehmen.

Dehnungsrichtung ist die Zahl der kristallinen Bereiche in dieser Richtung besonders groß [da die Schwingung stets senkrecht zur Kettenachse erfolgt, äußert sich das in einem Ansteigen von $(K_\perp)_{13,7}$ ohne Zunahme von $(K_\parallel)_{13,7}$]. Bei weiterer Temperung erfolgt eine Abnahme von $(K_\perp)_{13,7}$ und ein gleichzeitiges Ansteigen von $(K_\parallel)_{13,7}$. Dies bedeutet eine Umorientierung. Die Molekülketten weichen dabei senkrecht zur früheren Dehnungsrichtung aus. Im großen und ganzen verläuft dieser Vorgang ähnlich wie die Dehnung parallel zur Vorzugsrichtung nach Abb. 4. Das stufenweise Tempern führt jedoch zu einem viel größeren Anteil kristalliner Bereiche in Abb. 10b (190% Restdehnung), als sich nach Abb. 4b (50% Dehnung) in Dehnungsrichtung einstellen.

Bei den eben behandelten Ergebnissen hatten wir die Mängel der zweidimensionalen Beobachtungsart außer acht gelassen. Die makroskopisch gemessene Absorptionskonstante K [cm^{-1}] wird hervorgerufen von n [cm^{-3}] Dipolen, die jeweils den Beitrag k_0 [cm^2] liefern

$$K = nk_0 \text{ [cm}^{-1}\text{]}, \qquad [1]$$

falls alle Dipole parallel zum $\mathfrak{E}$-Vektor liegen. Ferner ist stets[8])

$$K_{up} = {}^1/_2 (K_\parallel + K_\perp) \text{ [cm}^{-1}\text{]}, \qquad [2]$$

wenn K_{up} die Absorptionskonstante für unpolarisiertes Licht sein soll. Bei isotroper Verteilung (ungedehnte Lösungsmittelfolie) ist die Absorption nach allen Richtungen gleich ($K_{up} = K_\parallel = K_\perp$). Wegen der räumlichen Mittelung (die einzelnen Dipole treten nur mit ihrer Komponente in der jeweiligen Polarisationsrichtung in Erscheinung) führen n Dipole zu einer Absorptionskonstanten der Größe $\frac{nk_0}{3}$. In der stark gedehnten Probe liegen alle Dipole senkrecht zur Zugrichtung. Wir können jedoch in $K_\perp$ die einzelnen Dipole nur mit ihrer Komponente senkrecht zur Lichtbündelrichtung erfassen. Wegen der Mittelung in der Ebene senkrecht zur Zugrichtung tritt für $K_\perp$ ein Faktor $^1/_2$ auf. Bei den getemperten Proben, die alle Dipole (a-Achsen) parallel zur Zugrichtung orientiert haben, wird $K_\parallel = nk_0$. Eine Zusammenstellung enthält Tab. 1. Es handelt sich hierbei um Sonderfälle des von Hellwege (14) für kompliziertere Kristallsysteme berechneten Absorptionsellipsoids.

Wir haben nun für drei Fälle in Tab. 2 die gemessenen Werte von K_{up}, $K_\parallel$ und $K_\perp$ bei

Tabelle 1

Folie	K_{up}	$K_\parallel$	$K_\perp$
isotrop	$n\frac{k_0}{3}$	$n\frac{k_0}{3}$	$n\frac{k_0}{3}$
stark gedehnt	$n\frac{k_0}{4}$	0	$n\frac{k_0}{2}$
getempert[9])	$n\frac{k_0}{2}$	nk_0	0

13,7 μ im ungedehnten und stark gedehnten Zustand (bzw. für Fall III bei zwei verschiedenen Restdehnungen) eingetragen. Daraus wurden dann unter Berücksichtigung von Gl. 2 und Tab. 1 die jeweiligen nk_0-Werte berechnet (d. h. also die Absorptionskonstante, die von den vorhandenen Dipolen geliefert würde, falls sie alle parallel lägen). Diese so berechneten nk_0-Werte müssen miteinander verglichen werden, wenn man über die Änderung des kristallinen Zustandes bei Verformung etwas erfahren will. Man entnimmt der Tabelle, daß nk_0 im stark gedehnten Zustand um den Faktor 2—3 kleiner ist als im ungedehnten (Fall I und II).

Bei der getemperten Folie zeichnet sich der Punkt mit 190% Restdehnung (Maximum in Abb. 10b) durch einen besonders großen Wert von nk_0 aus. Durch die bei zunehmender Temperung erfolgende Umorientierung wird nk_0 dann wieder kleiner (Fall III).

Tab. 2 zeigt sehr gut, daß man aus Ultrarotmessungen für den gedehnten Zustand eine Abnahme von nk_0 findet. Dabei kann sich entweder die Zahl der kristallinen Bereiche (n) oder der Absorptionsakt (k_0), etwa infolge anderer Kristallitgröße, ändern.

Tatsächlich finden Krimm und Tobolsky (15) eine Abnahme der Kristallitgröße (senkrecht zur 110-Ebene) von 140 Å im ungedehnten, über 104 Å bei 100% Dehnung und 59 Å bei 500% Dehnung. Die Änderung der Teilchengröße bei Dehnungen bis 50% ist also noch verhältnismäßig geringfügig. Bei so kleinen Verformungen fanden wir jedoch schon eine Abnahme von K_{up} um mehr als den Faktor 1,5 (Abb. 2c, 4c, 6c).

Von Bryant (16) wird keine oder nur eine geringfügige Änderung der Kristallinität aus Röntgenuntersuchungen festgestellt. Dagegen finden Dole und Mitarbeiter (17) eine gewisse Abnahme der Kristallinität bei verstreckten Polyäthylenproben. Eine Abnahme der Kristallinität bei Dehnung ist auch durchaus verträglich mit Vorstellungen von

[8]) Der Faktor $^1/_2$ wurde bei Stein und Sutherland (6) irrtümlicherweise weggelassen.

[9]) Es wurde hier der idealisierte Fall angenommen, daß alle a-Achsen parallel der zuvor vorhandenen Zugrichtung liegen.

Tabelle 2

Folie	Dehnung %	s. Tab. 1 Zeile	$K_{up} \cdot 10^{-2}$ gemessen cm^{-1}	$nk_0 \cdot 10^{-2}$ berechnet	$K_\perp \cdot 10^{-2}$ gemessen cm^{-1}	$nk_0 \cdot 10^{-2}$ berechnet
I						
Lösungsmittelfolie (Abb. 2)	0	1	3,5 $(= {}^1/_3\, nk_0)$	10,5	$K = K_{UP}$	10,5
	380	2	1,2 $(= {}^1/_4\, nk_0)$	4,8	2,5 $(= {}^1/_2\, nk_0)$	5
II						
Technische Folie gedehnt senkr. z. Vorzugsrichtung (Abb. 6)	0	3[2])	4 $= \begin{pmatrix} 0{,}5\, nk_0 \\ 0{,}4\, nk_0 \end{pmatrix}$[1])	8[1]) 10	6 $= \begin{pmatrix} 0{,}75\, nk_0 \\ 0{,}6\, nk_0 \end{pmatrix}$	8 10
	490	2	0,95 $= ({}^1/_4\, nk_0)$	3,8	1,3 $= ({}^1/_2\, nk_0)$	2,6
III	Restdehnung					
Getemperte Folie (Abb. 10)	190	2	2,8 $= ({}^1/_4\, nk_0)$	11,2	6,3 $= ({}^1/_2\, nk_0)$	12,6
	100	3[3])	3,1 $= \begin{pmatrix} {}^1/_3\, nk_0 \\ {}^1/_2\, nk_0 \end{pmatrix}$	9,3 6,2	3,0 $= \begin{pmatrix} {}^1/_3\, nk_0 \\ {}^1/_2\, nk_0 \end{pmatrix}$	9 6

[1]) Der Faktor 0,5 gilt für den Fall, daß alle Dipole in der Beobachtungsebene liegen, der Faktor 0,4 dafür, daß in der Ebene senkrecht zur vorhergegangenen Dehnungsrichtung nochmals zu mitteln ist (siehe Tab. 1, Zeile 2, Spalte 3). Für die Größe des von 0,5 abweichenden Faktors ist das Verhältnis $K_\perp/K_\parallel$ maßgebend. Die beiden berechneten Werte für nk_0 sind als obere und untere Grenze anzusehen.

[2]) Abweichend von Tab. 1, Zeile 3 ist hier nicht die 13,7 μ-Komponente in einer Polarisationsrichtung völlig verschwunden, sondern es ist die Absorptionskonstante in der einen Richtung beträchtlich größer ($K_\perp = 6 \cdot 10^2\ cm^{-1}$) als senkrecht dazu ($K_\parallel = 2 \cdot 10^2\ cm^{-1}$). Siehe auch S. 93, Fußnote 7.

Das Zeichen $\perp$ bezieht sich in Tab. 2 auf die spätere Dehnungsrichtung. Diese steht im Fall II senkrecht auf der Vorzugsrichtung (in Tab. 1, Zeile 3 beziehen sich dagegen die Angaben $\parallel$ und $\perp$ auf die Vorzugsrichtung).

[3]) Hier ist: $K_{up} \approx K_\perp \approx K_\parallel$. Es liegt also entweder der isotrope Fall vor ($K_{up} = {}^1/_3\, nk_0$) oder alle Dipole befinden sich in der Beobachtungsebene (und zwar gleich viele in allen Richtungen; $K_{up} = {}^1/_2\, nk_0$). Die beiden für nk_0 berechneten Werte sind als obere und untere Grenze aufzufassen.

Stuart (18). Wir möchten daher als Ursache für die Abnahme der Absorptionskonstanten bei Kaltverformung die Verminderung des Gesamtvolums der kristallinen Bereiche (Kristallinität) ansehen.

Es ergibt sich also folgende anschauliche Vorstellung:

Bei kleinen Verformungen werden zunächst kristalline Bereiche betroffen, die senkrecht zur Dehnungsrichtung liegen [starke Abnahme von $(K_\parallel)_{13,7}$ in Abb. 7a]. Der eine Teil wird zerstört, der andere schwenkt in Dehnungsrichtung ein (bzw. entsteht dort neu). Dieser 2. Anteil führt zu einer Zunahme der kristallinen Bereiche in Dehnungsrichtung (Ansteigen von $(K_\perp)_{13,7}$ in Abb. 2b und 4b). Bei noch stärkeren Verformungen werden dann auch Kristallite in Mitleidenschaft gezogen, die in Dehnungsrichtung liegen [Abnahme von $(K_\perp)_{13,7}$ in Abb. 7c und von K_{up} in 2c und 6c unter Berücksichtigung von Tab. 1]. Selbst bei hohen Verformungsgraden bleiben jedoch in dieser Richtung immer noch kristalline Bereiche erhalten.

Zum Schluß möchte ich Herrn Prof. Hellwege für zahlreiche fruchtbare Diskussionen herzlich danken. Der UR-Spektrograph wurde in dankenswerter Weise von der Forschungsgesellschaft Kunststoffe zur Verfügung gestellt. Der Firma Norvin sei für die Überlassung von Polyäthylenfolien bestens gedankt.

Zusammenfassung

Mit Hilfe von UR-Messungen wird die Ausrichtung der Molekülketten in Polyäthylen bei zunehmender Dehnung messend verfolgt. Man findet unabhängig von der Struktur der Ausgangsfolie für alle stark gedehnten Folien (500%) den gleichen hohen Orientierungszustand. Bei schrittweisem Aufheben dieses Zustandes durch Tempern zeigt sich, daß die Ketten zunächst in der früheren Dehnungsrichtung eine große Zahl kristalliner Bereiche bilden und dann senkrecht zur ursprünglichen Verformungsrichtung ausweichen. Dagegen lassen sich schwach gedehnte Folien (100%) durch Tempern reversibel in ihren isotropen Ausgangszustand zurückführen. An Hand der berechneten Absorptionskonstanten wird die Frage einer Änderung des kristallinen Anteils bei Dehnung im Sinne einer Abnahme diskutiert.

Schrifttum

1) Kaiser, R., Kolloid-Z. **148**, 168 (1956).
2) Glatt, L. und J. W. Ellis, J. Chem. Phys. **15**, 884 (1947).
3) Elliot, A., E. J. Ambrose und R. B. Temple, J. Chem. Phys. **16**, 897 (1948).
4) Rugg, F. M., J. J. Smith und J. V. Atkinson, J. Polymer Sci. **9**, 579 (1952).
5) Rugg, F. M., J. J. Smith und L. H. Wartmann, J. Polymer Sci. **11**, 1 (1953).
6) Stein, R. S. und G. B. B. M. Sutherland, J. Chem. Phys. **22**, 1993 (1954).
7) Krimm, S., J. Chem. Phys. **22**, 567 (1954).
8) King, G. W., R. M. Hainer und H. O. McMahon, J. Appl. Physics **20**, 559 (1949).
9) Richards, R. B., J. Appl. Chem. **1**, 370 (1951).
10) Sheppard, N. und G. B. B. M. Sutherland, Nature **159**, 739 (1947).
11) Brown, A. und S. Krimm, J. Appl. Physics **23**, 287 (1952).
12) Kaiser, R., Z. Angew. Physik (im Druck).
13) Tobin, M. C., J. Chem. Phys. **23**, 891 (1955).
14) Hellwege, K. H., Z. Physik **121**, 588 (1943).
15) Krimm, S. und A. V. Tobolsky, J. Polymer Sci. **7**, 57 (1951).
16) Bryant, W. M. D., J. Polymer Sci. **2**, 547 (1947).
17) Dole, M., W. R. Hettinger, N. R. Larson und J. A. Wethington, J. Chem. Phys. **20**, 781 (1952).
18) Stuart, H. A., Die Physik der Hochpolymeren **3**, S. 360, Abb. V, 83 und S. 366 (Berlin-Göttingen-Heidelberg 1955).

From the Rothamsted Experimental Station, Harpenden, Herts. (England) and University of Granada (Spain)

Fourier Transform Methods for Studying Scattering from Lamellar Systems

I. A Direct Method for Analysing Interstratified Mixtures

By Douglas M. C. MacEwan

With 8 figures in 14 details and 5 tables (Received January 16, 1956)

1. Introduction

Of recent years the problem of interstratification in clay minerals has assumed considerable importance. Many of these minerals are composed of well-marked layer structures, and the layers belong to a limited range of types, all of which can be regarded as built up from only two fundamental structural units — the octahedral layer, resembling that of brucite and gibbsite, and the tetrahedral layer, which does not occur separately in any natural mineral, but is related to the cristobalite structure. It is impossible here to describe these structural types in detail; suitable specialised works may be consulted (1, 2, 3).

The layers may occur in nature with various degrees of interlamellar hydration — i. e. with water layers between them — and also with various degrees of what I have called (3a) "chloritization" — i. e., brucitic, or perhaps gibbsitic type hydroxide layers between the silicate layers. Some artificially activated (acid-treated) clay minerals also probably have silica in interlamellar positions (4).

It has become increasingly clear that natural minerals may contain various structural units of this type mixed up in a random (but sometimes also in a regular) manner — as if a pack of cards were formed of two or three types shuffled together. It is important to have suitable methods for interpreting the diffraction effects given by such interstratified mixtures. Since the people who are interested in them are often geologists, soil scientists, and others with no specialised knowledge of X-ray crystallography, these methods should be easy to apply. There is a fundamental difficulty resulting from the fact that the interpretation of the X-ray diagrams is a structural problem, whereas, from the investigator's point of view it is a matter of identification — and there is a great difference in the time factor allowable for these two approaches.

Important fundamental calculations for such structures were published by Hendricks and Teller in 1942 (5). They were probably used very little at that time, being beyond the grasp of noncrystallographers. The present author, with G. Brown (6) has calculated from Hendricks and Teller's formulae a series of curves illustrating the diffraction to be expected from various mixtures likely to occur in practice. These calculations have been to some extent checked experimentally (7) and the curves have undoubtedly been found useful in many investigations.

However, it is impossible with such a set of curves to provide for all the variations likely to occur in actual minerals. In fact they were only calculated for two-component systems of large crystallite size, although in practice applicable to a rather wider range of types.

For this reason, a direct method based on Fourier transforms has been applied to several problems of this nature by the present author (8, 9). Experience has shown it to have considerable scope, such as to warrant giving a fuller description than it has received. This is the aim of the present paper.

2. Nature of the problem

We are concerned here solely with the problem of identification defined above. In its general form, this consists of finding the manner of distribution of interlayer spacings in the material under consideration (which may be, and frequently is, a mixture of minerals, often however genetically related).

The meaning of the term "mixture" is not immediately clear in this connexion, and it has to be defined. It means a "mechanical" mixture, i. e. one in which crystallites of different nature are present. Each of the crystallite types may be itself an interstratification of two or more types of layer, i. e. a "mixed-layer" crystallite; so that a given mineral may be a "mechanical" mixture of "mixed-layer" crystallites. This is a very complex case. More often, one sort of mixed-layer crystallite is present, the other components being readily-recognizable pure minerals.

To make these ideas more precise, let us take an example. A quite commonly occurring case is to have a mixture of a mica (spacing between layers about 10 Å), a vermiculite (spacing between layers variable, but about 14 Å in fully hydrated state), and an interstratification of the two. Since the basic layer structure of vermiculite is micaceous, there may well be a genetic relationship between the components. Also, the interstratified crystals may be regarded as being composed of similar layers separated by interlayer distances, sometimes of 10, sometimes of 14 Å. No other interlayer distances will occur.

In general it may always be assumed that only a limited (and quite small) number of different interlayer distances can occur in such minerals, and that the layers in any crystallite are strictly parallel, and usually similar in nature. The problem is to find the law of distribution of the interlayer distances.

Other examples of possible mixed-layer crystal are:
Partially hydrated halloysite (10)
(spacings 7·2 and 10 Å).
Mica and montmorillonoid[1])
(spacings 10 and 12–18 Å).
Partially hydrated labile chlorite (12)
(spacings 14 and 18 Å).
Various organic complexes with montmorillonite (13, 14)
(various spacings between 10 and 22 Å or even more).

Apart from clay minerals — the most important application at present — problems of an essentially similar type occur in interpreting the diffraction diagrams from other lamellar systems, for instance graphitic acid (15, 16), α-zinc hydroxide (17), etc.

The markedly lamellar nature of all these minerals makes it easy to obtain parallel orientation to the cleavage flakes (it must be remembered that they are much too small to handle individually). There are various ways of doing this, such as allowing a suspension to settle on glass (18), applying pressure (19), centrifuging (20), etc. By suitable mounting of the specimen (21) it is then usually easy to obtain the basal, or (001)[2]) series of reflections almost clear of disturbing reflections of other types. At any rate, this can usually be done well enough to determine the positions and intensities of the main peaks, and to get an idea of their shape, though techniques are seldom delicate enough (even if time were available) for a full analysis of the total distribution of scattering from the basal planes. Our problem then is to obtain the maximum amount of information from the data readily available. It is essentially one of identification, rather than of structure analysis, so some method which is rapid, and not too difficult to apply, is needed.

It should be realised that the layers are usually quite large in extent (say some hundreds to some thousands of Å in diameter), so that they are represented by narrow rods in reciprocal space. Problems of integration throughout the volume of a broad reciprocal rod, such as occur in dealing with amorphous carbons, for instance, are not considered here [some similar problems have however been treated by Méring and Brindley (22)].

Generally speaking, the existence of random interstratification in such material is betrayed by the presence of a non-rational series of basal reflection. Such reflections, as has been pointed out by Méring (23) are not necessarily more diffuse than those given by regularly crystallised material, since reflections from clay minerals are generally broadened in any case due to small particle size of the material, and various irregularities in crystallisation, or a different type from those discussed here.

The problem with which we are faced is to find the inter-layer spacings which exist in the mixture, the proportions in which they are present, and the manner of their distribution (i. e. whether completely randomly distributed; or completely segregated; or something between the two). It is convenient for this purpose to consider one layer and its associated interlamellar molecules (on one arbitrarily chosen side) as constituting a complex layer, and the whole mixture as being made up of a number of such layers, n different varieties being present. We define the probability of occurrence of a layer of type r as p_r; and the probability that type s succeeds type r (again moving in an arbitrary but defined direction) as p_{rs}.
Clearly then

$$\Sigma_r p_r = 1 \qquad [1a]$$

$$\Sigma_s p_{rs} = 1, \quad \text{for all } r. \qquad [1b]$$

We shall show later that we also have the relation

$$\Sigma_r p_r p_{rs} = p_s, \quad \text{for all } s. \qquad [1c]$$

A knowledge of the values of the p_r and p_{rs} then completely defines the system.

As an example, we may take the two-component system with equal amounts of the two components, so

[1]) This term was introduced provisionally by the present author (11) to mean any mineral of the montmorillonite group. The term "montmorin" (introduced by Correns) has also been used widely in this sense; and recently, at the International Crystallographic Congress in Paris, 1954, the British Clay Minerals Group has proposed the term "smectite".

[2]) In the case of mixed-layer minerals, unique l-indices cannot be assigned, but it may still be useful to make use of such indices (see ref. 6).

that $p_1 = p_2 = 1/2$. Then, for the completely random case

$$p_{11} = p_{12} = p_{22} = 1/2.$$

For the case of complete segregation (separate regular crystallites)

$$p_{11} = p_{22} = 1, \quad p_{12} = 0.$$

There is also the possibility of a regular succession of layers of the two types 1212···, forming a single type of regular crystal. For this case

$$p_{11} = p_{22} = 0, \quad p_{12} = 1.$$

All intermediate cases are of course possible.

It will be noticed that this type of definition of the p's does not allow for any influence of a layer on other than neighbouring layers. Thus the sort of structure represented by 112112112··· cannot be represented at all, with any value of the p's.

3. Derivation of Fourier transform

The Fourier transform method is closely analogous to the well-known technique for determining the radial distribution in a liquid. Certain modifications are however necessary, since we are here dealing with a linear, and not a radial, distribution. We start with the formula, which is developed on p. 464 of James (24).

$$|A|^2 = C\left\{A_0 + \Sigma_p \Sigma_q f_p f_q^* \quad e^{iKS\cdot r_{pq}}\right\} \qquad [2]$$

Here p, q are atoms and f_p, f_q the corresponding atomic scattering factors; $\boldsymbol{r}_{pq}$ is an interatomic vector, $\boldsymbol{S}$ the unit vector defining the scattering conditions; K is $2\pi/\lambda$.

Now let us consider a layer structure, having layers with the layer form factor F_π say, so that

$$F_\pi = \Sigma'_p f_p e^{iK\boldsymbol{r}_p\cdot\boldsymbol{S}} \qquad [3]$$

where Σ' indicates a sum over all the atoms belonging to the layer. The sum above can thus be split into within-layer sums (which depend only on the nature of the layer) and between-layer sums. In the latter we can substitute

$$\boldsymbol{r}_{pq} = \boldsymbol{r}'_{pq} + \boldsymbol{R}_{\pi\varrho} + \boldsymbol{\zeta}_{\pi\varrho} \qquad [4]$$

where $\boldsymbol{r}'_{pq}$ is the within-layer distance corresponding to $\boldsymbol{r}_{pq}$; $\boldsymbol{R}$ is the perpendicular distance between the layers π and ϱ; and $\boldsymbol{\zeta}_{\pi\varrho}$ is the lateral shift of one layer over the other. We thus get

$$|A|^2 = C\left\{A_0 + \Sigma_\pi \Sigma_\varrho F_\pi F_\varrho^* \; e^{iK\boldsymbol{S}\cdot(\boldsymbol{R}_{\pi\varrho}+\boldsymbol{\zeta}_{\pi\varrho})}\right\} \qquad [5]$$

where each of the sums includes the case $\pi = \varrho$.

The layers are assumed identical, so this becomes simply

$$\frac{|A|^2}{C} = A_0 + \Sigma_{\pi\varrho} |F|^2 \; e^{iK\boldsymbol{S}\cdot(\boldsymbol{R}_{\pi\varrho}+\boldsymbol{\zeta}_{\pi\varrho})} \qquad [6]$$

($|F|^2$ is of course a function of angle).

We can simplify the expression by taking

$$\boldsymbol{R}_{\pi\varrho} = \boldsymbol{L}\cdot R_{\pi\varrho} \qquad [7]$$

where $\boldsymbol{L}$ is a unitary vector defining the orientation of the layer aggregate and $R_{\pi\varrho}$ is a scalar distance.

We now introduce the probability function $\omega(R)$ such that the probability of one layer in any range dl_π and one layer in dl_ϱ with separation $R_{\pi\varrho}$ is $(R_{\pi\varrho})\,dl_\pi dl_\varrho/T^2, T$ being the total thickness of the aggregate.

Thus

$$\frac{|A|^2}{C} = A_0$$

$$+ N^2|F|^2 \int\int \omega(R_{\pi\varrho})\, e^{iKS\cdot(\boldsymbol{L}\cdot R_{\pi\varrho}+\boldsymbol{\zeta}_{\pi\varrho})} \frac{dl_\pi\, dl_\varrho}{T^2}. \qquad [8]$$

The first (zero-order) term dies out rapidly with angle, and may be neglected. The second term, if integrated once, gives unity, as in the case of liquid diffraction (Ref. 24, p. 469), on the assumption that there is an equal probability of finding any layer at any point in a particle. We are thus left with

$$\frac{|A|^2}{C} = \frac{N^2|F|^2}{T} \int \omega(R)\; e^{i\mu(R\cos\alpha+\sigma_{\pi\varrho}\cos\beta)} dR. \qquad [9]$$

Here $\mu = 4\pi(\sin\Theta)/\lambda : \alpha$ is the angle between the Ewald vector and the normal to the layers: $\sigma_{\pi\varrho}$ is the (scalar) shift of the ϱ layer with respect to the π layer, in the plane of the layer: β is the angle between the direction of this shift and the Ewald vector.

The imaginary part of the above integral must cancel out, since the intensity I is real. Also we may suppose that $\omega \to 1$ as $R \to \infty$ i. e. that the crystallites have a finite size, so that beyond a certain value of R there are no interlayer distances. Thus

$$\frac{|A|^2}{C} = \frac{2N|F|^2}{T} \int_0^\infty \omega(R)\cos(\mu R\cos\alpha + \mu\sigma\cos\beta)\, dR. \qquad [10]$$

Since we are considerung the case of "specular" reflection from an oriented aggregate, $\cos\alpha = 1$ and $\cos\beta = 0$, so that

$$\frac{\bar{I}_l}{|F|^2} = \frac{2}{a} \int_0^\infty \omega(R)\cos\mu R\, dR. \qquad [11]$$

Here a is the mean thickness of a layer $= T/N$. The difference between N and $N-1$ is neglected. $\bar{I}_l$ is the mean intensity of scattering by a single layer (for the particular value of μ considered), divided by the geometrical factor C.

If the expression on the left-hand side of [11] is represented for brevity by $i(\mu)$, then on transforming the integral we get

$$\omega(R) = \frac{a}{\pi} \int_0^\infty i(\mu)\cos\mu R\, d\mu \qquad [12]$$

which gives the probability function directly from the observations.

It will be noted, that in contrast to the formula for radial distribution in a liquid (Ref. 24, p. 497), this is a cosine transform, and not a sine transform. This is because the one-dimensional distribution does not involve any spatial integration. Also, this function involves the measured intensities directly, and not their "complements" $(\bar{I}_a/|F|^2 - 1)$. Finally, if plotted as a function of R, this formula gives a maximum at the origin, and not a zero value. This is because formula [8] includes the case $\pi = \varrho$; the maximum merely expressed the fact that every layer is at zero distance from itself. Our function is thus rather analogous to a Patterson series in one dimension.

the contribution of this peak to the Fourier integral is

$$\frac{a}{\pi} \frac{I_s}{|F_s|^2} \cos \mu_s R \qquad [14]$$

where F_s is the value of F at the peak. This is assumed to be approximately constant over the whole area of the peak. Thus the formula for the transform becomes

$$\omega(R) = \Sigma_s \frac{a}{\pi} \frac{I_s}{|F_s|^2} \cos \mu_s R. \qquad [15]$$

The analogy to a Patterson series is very clear from this form of the transform. It is in fact a Patterson series with non-rational coordinates (the μ_s), i. e. with no definite unit cell. We may if we like regard it as being the Patterson series corresponding to a very large unit cell (larger than any interlayer-vectors we expect to find). This series,

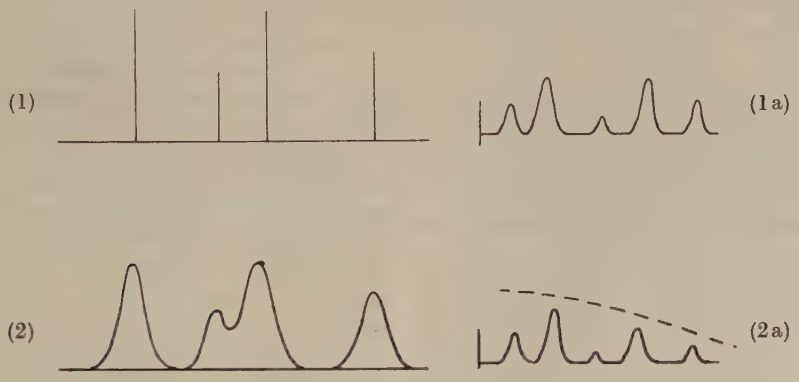


Fig. 1. (1) Ideal case of sharp isolated reflexions, giving the transform $\omega(R) = \Sigma_s i_s \cos 2\pi \mu_s R$. This curve is shown in [1a] — (2) Broadened reflexions of error curve type, and of uniform width (standard deviation), giving the transform $\omega(R) = e^{-\frac{1}{2}\sigma^2 R^2} \Sigma_s i_s \cos 2\pi \mu_s R$. This curve is shown in [2a].

If, as often happens, we have a diagram consisting of a series of fairly sharp lines, but not forming a "rational" sequence, the entire variation of the function $\bar{I}_l/|F_l|^2$ may not be really observable; we thus cannot calculate the complete Fourier transform, even if the labor involved were acceptable. We can however measure accurately the positions of the diffraction maxima, and with fair accuracy their relative intensities. We can now express the equation [12] in such a way that it makes use of this information directly. Let us define the "intensity" of a line by the expression

$$I_s = \int_{\mu_s - \delta\mu}^{\mu_s + \delta\mu} I \, d\mu \qquad [13]$$

the integration being performed over a small region which includes the whole peak. Then in general, never repeats: however, errors accumulate as we go to large values of R, and it becomes progressively less reliable.

4. The case of broad peaks

The approximation used here, of replacing each peak (which may be quite a diffuse one) with a single term, may seem to be excessively drastic.

Let us suppose therefore that each peak, instead of being represented by a single line [fig. 1(1)], is represented by a distribution of intensity having the form of a Gaussian curve [fig. 1 (2)]. If μ_s is the coordinate (reciprocal spacing) at the center of such a peak, the distribution is

$$\frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{1}{2\sigma^2}(\mu - \mu_s)^2} = f_s(\mu) \qquad [16]$$

and the Fourier transform of this peak is given by

$$\int_{-\infty}^{+\infty} f_s(\mu) \cos \mu R \, d\mu = e^{-\frac{1}{2}\sigma^2 R^2} \cos \mu_s R. \quad [17]$$

In our case therefore, if the peaks all have the same widths (same σ), we get

$$\omega(R) = e^{-\frac{1}{2}\sigma^2 R^2} \Sigma_s A_s \cos \mu_s R \quad [18]$$

where A_s is proportional to the height of the sth peak.

Essentially, this gives a transform of the same general shape as that given by a series of "line peaks" but dying out with distance from the origin, as given by the factor $e^{-\frac{1}{2}\sigma^2 R^2}$ [fig. 1 (2a)].

If each μ_s has a different σ_s (i. e. if the peaks have different widths), we get

$$\omega(R) = \Sigma_s A_s \, e^{-\frac{1}{2}\sigma_s^2 R^2} \cos \mu_s R \quad [19]$$

and the attenuation factor is different for each term of the summation. It is not difficult to make this calculation (the Fourier components, instead of being added "as received", are first attenuated by various factors depending on R), but the extra complication is probably seldom worth while.

For a rather broad peak, for example, the "half width" might be 2/100 in reciprocal units, and $\sigma = .1/100$, so that the coefficient of attenuation would be 0.95 at $R = 30$ Å. This means that, even for quite broad peaks, the effect of peak width is likely to be unimportant.

This treatment does not take account of "skewness" of the peaks, or of the variation of structure factor within the region of a peak (which is, in fact, one of the factors giving rise to skewness). In certain cases, these factors may be important. It explains however why quite surprisingly good results may be obtained, even with rather diffuse peaks.

5. Interpretation of the transform

The Fourier transform consists of a curve with peaks at distinct values of R, these peaks corresponding to prominent inter-layer distances. In theory these peaks are extremely sharp, for in the type of complexes we are considering, the inter-layer distances are definite. In practice however the peaks are found to have a certain width, so that if two inter-layer distances occur close together (say 28 and 30 Å), there may be some difficulty in separating them. The reason for this is that only a certain number of the diffraction maxima are available to us, i. e. those corresponding to $\mu < \mu_m$, where μ_m is the maximum conveniently observable value of reciprocal spacing.

Fig. 1 may represent this case, if we imagine the transform and the intensity function interchanged. We now suppose the intensity values to have a progressive diminution superposed on them [represented by the dotted line in fig. 1 (2a)]. The result is that the Fourier transform, which should have absolutely sharp peaks as in fig. 1 (1), in fact has peaks of a certain width as in fig. 1 (2). The intensity is more likely to have a sharp "cut-off" rather than a superposed gradual fall. The result of this will be, as is well known, that a strong peak will be bordered by parasitic "diffraction" peaks, at a distance of about $2/\mu_m$. These parasitic peaks are usually particularly noticeable near the big peak at $R = 0$, where they usually cause no trouble, and are easily recognised. They may be eliminated, or greatly reduced, by superimposing a gradual fall of intensity (which ideally should have the form of a Gaussian curve) on the observed series of intensities. This may be a useful means of checking on the reality of a given peak on the Fourier transform diagram; an example is given below.

Assuming that the "cut-off" point μ_m corresponds to an attenuation of about $1/e$, it can be shown that the "half-width" of the resulting peaks on the Fourier transform is about $2/\mu_m$ Å. If, for instance, we are able to observe diffraction effects down to about 2 Å ($\mu_m = 0.5$), the peaks have a "half-width" of about 4 Å, so that it would be difficult to separate peaks at 28 and 30 Å on the Fourier transform, if "modified" intensity data (with a gradual fall superimposed) were used. Using unmodified data, peaks as close together as this could generally be resolved, at the expense of getting some spurious effects; by calculating both series, and comparing them (not a very arduous task) these spurious effects could be picked out without difficulty.

Since the Fourier transform represents $\omega(R)$, the area of each peak may be taken to represent the relative probability of the occurrence of that spacing. Since further the width of the peaks is constant, heights may be used instead of areas, except insofar as partially superposed peaks may occur. Whether heights or areas are used however, a difficulty occurs in that we do not know the

correct base line for the peaks. This happens because the zero-order term has been omitted from the summation. It corresponds to a constant which has to be added to all the terms in the summation.

Nearly always, the correct zero-level can be drawn in with sufficient accuracy by inspection of the curve, especially the region near $R = 0$. There are usually no genuine peaks in this region, except for the very large peak at the origin. Associated with it, it is usually possible to see two diffraction peaks. The base line is drawn in so as to cut off approximately equal areas from these diffraction peaks, above and below (see fig. 6 for an example of this).

It is also possible to calculate the position of the base line, in the following way. We have

$$\omega(R) = \Sigma_s i_s \cos \mu_s R,$$

where $i_s = (a/\pi)\ (I_s/|F_s|^2)$.

Hence

$$\frac{1}{T}\int_0^T \omega(R)dR = \frac{1}{T}\Sigma_s i_s \int_0^T \cos \mu_s R\, dR. \quad [20]$$

The integral on the right hand side is practically zero except when $\mu_s = 0$, when it equals T. Hence

$$i_0 = \frac{1}{T}\int_0^T \omega(R)dR. \quad [21]$$

But the density of peaks in the $\omega(R)$ curve will be about the same for any region $\Delta R \gg a$ and $< T$. Thus we can say that

$$i_0 \cdot =. \frac{1}{R_2 - R_1}\int_{R_1}^{R_2} \omega(R)dR. \quad [22]$$

This gives the following rule for finding i_0. Draw an approximate base-line on the curve of $\omega(R)$, and sum the total area of the peaks in any fairly large range ΔR. This can be done approximately by measuring their heights, and their widths at the base, and treating them as equilateral triangles; or, if a planimeter is used, the total area above the base-line can be measured accurately, neglecting obvious false "diffraction" peaks (this is better than reckoning the "algebraic" area, reckoning regions below the provisional baseline as negative).

The relations [1a—c], given in section 2 place severe limitations on the choice of the probability coefficients, p_{rs}. If there are n components in the mixture, the number of such coefficients is n^2, and the number of equations is n of type [1b] and n of type [1c], i. e. $2n$ in all. However, these only provide $2n - 1$ independent conditions, since from each set of equations we may derive an identical equation, making use of [1a]. Thus, multiplying [1b] by p_r and summing we get:

$$\Sigma_r \Sigma_s p_r p_{rs} = \Sigma_r p_r = 1, \text{ by [1a]};$$

and from [1c]:

$$\Sigma_r \Sigma_s p_r p_{rs} = \Sigma_s p_s = 1, \text{ by [1a]}.$$

Thus the number of independent conditions is $2n - 1$, so that the number of degrees of freedom in the p_{rs} is $n^2 - 2n + 1$.

In the case, for instance, of a two-component mixture, we have six coefficients p_A, p_B, p_{AA}, p_{AB}, p_{BA}, p_{BB}. But only two of these are independent. First of all, from [1a], $p_B = 1 - p_A$. Then, the application of [1b] and [1c] leaves us with $4 - 4 + 1 = 1$ degree of freedom for the other four constants.

The most convenient procedure, perhaps, is to seek constants satisfying [1b] (this can be done very readily), and also in general accord with the peak heights. Conditions [1c] can then be used as a check on the reasonableness of the set of coefficients, which if necessary can be suitable adjusted. If they cannot be so adjusted, then the interpretation must be wrong.

Peak areas (or heights) are proportional to the probability of finding the corresponding interlayer spacing in the mixture, or, what is the same thing, to the number of times it occurs. Thus, if h represents peak height, we have, for the "primary" or "fundamental" peaks, i. e. those representing spacings between contiguous layers, $h_r = p_r$ (omitting a proportionality factor), and for the "secondary" or "combination" peaks (which represent spacings between layers separated by other layers).

$$h_{rr} = p_r p_{rr} \quad [23]$$

$$h_{rs} = p_r p_{rs} + p_s p_{sr} \quad [24]$$

(since h_{rs} is of course really $h_{rs} + h_{sr}$).

$$h_{r\,n\,\boldsymbol{hrn}} = p_r p_{rr}{}^{n-1}. \quad [25]$$

Other coefficients are more difficult to calculate, but the general principles can be seen from the following examples:

$$h_{ABC} = p_A (p_{AB} p_{BC} + p_{AC} p_{CB}) + p_B (p_{BA} p_{AC} + p_{BC} p_{CA}) + p_C (p_{CA} p_{AB} + p_{CB} p_{BA}).$$

$$h_{AAB} = p_A (p_{AA} p_{AB} + p_{AB} p_{BA}) + p_B (p_{BA} p_{AA}).$$

Condition [25] means that, in a random mixture, with no influence of a layer on non-neighboring layers, the peaks A, AA, AAA, ... are in the ratio $1 : p_{AA} : p_{AA}{}^2 : \ldots$. This is not the case if ordering with non-nearest-neighbor interaction is permitted. Forinstan-

ce, in the structure $AAABAAABAAAB\ldots$, we have $p_A = 0.75$, $p_{AA} = 0.67$, $p_{AAA} = 0.33$, $p_{A^4} = p_{A^5} = \ldots = 0$, so that:

$$h_{AA}/h_A = 0.89$$
$$h_{AAA}/h_{AA} = 0.5$$
$$h_{A^4}/h_{AAA} = 0$$

Sometimes it is useful to remove strong peaks which mask the positions of others. Such peaks may also – for the reasons already stated – be surrounded by "diffraction" effects, which confuse the diagram. Their removal may be effected as follows.

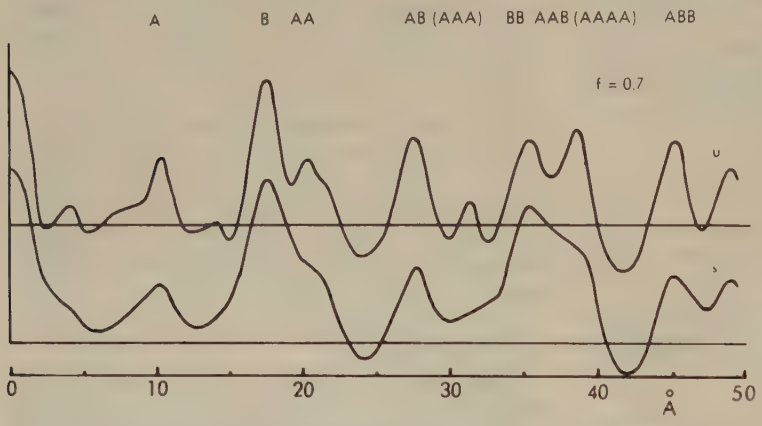


Fig. 2. Transform from calculated intensities for 10 : 17.7 Å mixture (mica-montmorillonoid) in ratio 0.3 : 0.7. Above, unsmoothed; below, smoothed

Let us suppose that the peaks we want to remove are at $R_1, R_2, \ldots$, and that their areas are $A_1, A_2, \ldots$ We calculate the "intensity" corresponding to those peaks alone, by means of the Fourier transform

$$i_p = \frac{2}{a} \Sigma_m A_m \cos \mu R_m \ldots \quad [24]$$

This intensity function will have a series of peak values, the associated total (integrated) intensities being, say, $i_{p1}, i_{p2}, \ldots$ We then introduce these intensities with negative sign into the calculation of the Fourier transform, the other terms being, of course, the experimental i's. In this way, we remove the unwanted peaks, and the associated "diffraction" effects.

6. Some practical examples

As a first example of the practical application of this method, we will take an artificially constructed case, since it is simple, and illustrates well the features of the method.

Brown and the author (6) have published calculated scattering curves [according to the formula of Hendricks and Teller (5)] for various completely random mixtures. From these curves we may derive peak heights and intensities, and calculate Fourier transforms. Fig. 2 shows two transforms (above, unsmoothed and below, smoothed) for a 10 Å: 17.7 Å mixture (corresponding to mica, and glycerol-montmorillonoid) in proportion 3 : 7. Table 1 gives the spacings and intensities used. The zero line has been determined by the method given in the preceding section. It is clear that it could, in fact, have been drawn in at sight with very fair accuracy.

Looking at the transforms, we see at once that certain peaks (those at c. 4, 14, 32 Å) are spurious and may be rejected. The peak at around 4 Å is a constant feature of this type of diagram, being due to diffraction by the very large peak at the origin. Often there is a second false peak at about twice the distance, a trace of which is indeed seen in fig. 2.

We now have to try and explain the genuine peaks by assuming a small number of fundamental spacings. There is no difficulty in this, in the present case, and the interpretations are indicated in fig. 2 (where AAB, for instance, means a peak resulting from spacing A twice plus spacing B once, in any order). The values of p_A and p_B are derived at once from the relative heights of peaks A and B: they can be converted to proportions, assuming of course that no other material unaccounted-for by these peaks is present in the sample. From the "higher-order" peaks we can derive the p_{rs}. For instance (where h represents peak height)

$$h_{AB} = K\,(p_A\, p_{AB} + p_B\, p_{BA}),$$

where K is a known proportionality factor.

Table 1

Spacings and intensities of diffraction maxima for 10 : 17.7 Å random mixture in proportion 3 :7 [from Brown and MacEwan, (6)]

Peak no.	d' (Å. U.)	I (pk. ht.)	$I/\lvert F_l \rvert^2$
1	17.7	215	80
2	9.195	10	72
3	5.567	15.4	23
4	4.425	2.9	17
5	3.490	10.6	14

Table 2

Measured and calculated heights of peaks on Fourier transform from Brown and MacEwan's data for diffraction by 70/30 (mica)-(glycerol-montmorillonite) interstratification

Peak	Calc. rel. ht.	Obs. rel. ht.
A	0.32	0.25
B	0.68	0.75
AA	0.10	0.16 (est.)
AB	0.43	0.33
BB	0.46	< 0.60
AAA	0.03	0
AAB	0.21	0.18 (est.)
ABB	0.45	0.29
BBB	0.01	0

Relative heights are measured from lower (smoothed) curve in fig. 2, using the proportions 68/32, as directly determined from the Fourier transforms.

We can obtain a series of equations of this nature, and have to find the best values of the p_{rs} to satisfy them, which we can do by trial and error (there is probably little point in using sophisticated mathematical techniques for this purpose, since very accurate agreement cannot be achieved). We naturally assume a completely random mixture to start with (for which $p_{AB} + p_{BB} = p_B$, $p_{BA} = p_{AA} = p_A$). In the present

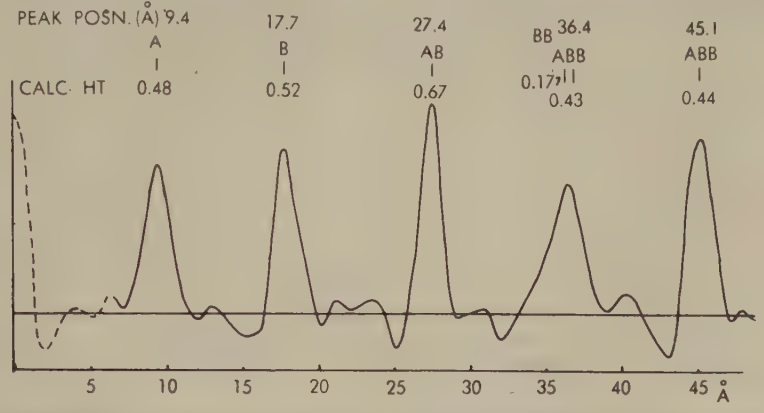


Fig. 3. Transform from observed intensities for a "partially collapsed" glycerol-montmorillonite.

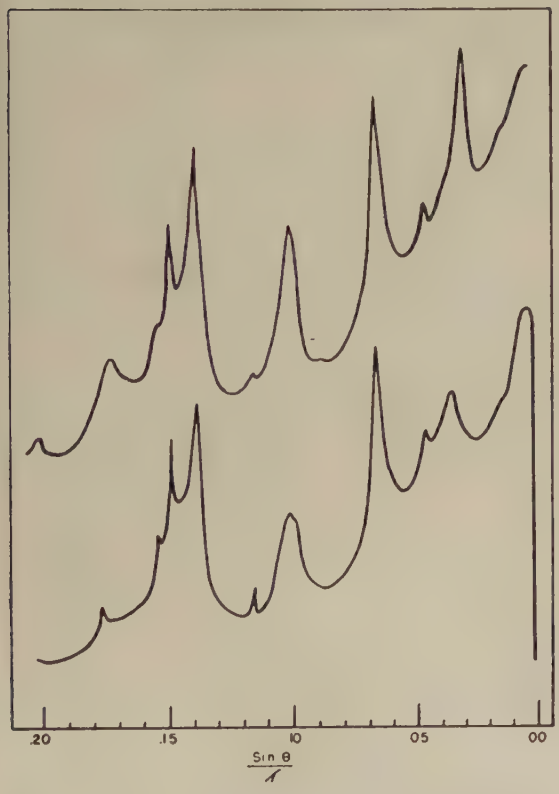


Fig. 4. Diffractometer curves for an oriented aggregate of clay. Above, before; below, after rapid heating to 450°. From Bradley (25).

case, this at once gives an adequate agreement with measured values as shown in table 2.

We conclude that the scattering curve corresponds to a random mixture of 10.3 and 17.5 Å spacings in proportion 32 : 68[3]), a conclusion which is of course essentially correct.

G. Brown and R. Greene-Kelly (7) have given actual diffraction data from "partially collapsed" montmorillonite, which they show to be in good accord with predictions of the Hendricks-Teller theory. Their data may also be interpreted by the present direct method. Fig. 3 shows the Fourier transform for the case $p = 0.48$ (p = proportion of higher spacing = our p_B).

Measurement of the first-order peaks gives $p_B = 0.52$. Better agreement is found with the heights of the "combination peaks" if it is assumed that the sequence is not completely random, but that there is a tendency to an alternating structure $ABAB\cdots$. The heights written above the peaks are calculated with $p_{AB} = p_{BA} = 0.67$; $p_{AA} = p_{BB} = 0.33$ (for complete randomness, $p_{AB} = p_{BB} = p_B$; $p_{BA} = p_{AA} = p_A$). This tendency to alternation may well be a genuine effect; but in general Brown and Greene-Kelly's interpretation is well confirmed.

We now consider a much more complicated practical case, due to Bradley (25). Fig. 4, taken from Bradley's paper, shows X-ray diffractometer records of a well-oriented aggregate of a clay before (above) and after (below) rapid heating to 450° C. Fig. 5 shows the Fourier transforms derived from these curves.

The analysis of these transforms is complex and interesting, and may be carried out in considerable detail. The first step is to find out the correct zero line, which was done by the method already described. It is then possible to bring the two curves to a comparable scale by adjusting the zero peak to have the same height: the peak heights on the two curves may then be compared directly (this process assumes that in the two cases, the basal series of reflections represents the same quantity of diffracting material, i. e. that there has been no conversion of material into the amorphous, or non-lamellar form).

The peak at about 3.5 Å on both transforms is a "diffraction" peak, and is neglected. The other peaks on the "before heating" curve may then readily be interpreted as kaolin (A), mica (B), vermiculite and/or chlorite plus "second order" kaolinite ($C + AA$), montmorillonoid (D) (the material was treated with ethylene

[3]) A mean value from measurements of several peaks. From the A and B peaks alone, we obtain: 40 : 60 from the unsmoothed curve, 24 : 76 from the smoothed curve.

glycol, which gives a montmorillonoid spacing around 17 Å).

On rapid heating we expect the montmorillonoid spacing to pass to around 10 Å: a vermiculite spacing would shift to the same value. In fact, as shown in table 3, which gives a résumé of the measurements of these transforms, the *C* peak hardly changes; the *D* peak disappears and the *B* peak increases by approximately the height of the *D* peak. Clearly therefore the *C* peak is due to chlorite, not vermiculite, and the *D* peak to montmorillonoid. This interpretation is both qualitatively and quantitatively in accord with Bradley's conclusions.

The values of the p_{rs} shown in table 3 have been selected so as to give the best general agreement with peak heights. They show that the kaolin and mica are separate phases ($p_{AA} = 1$, $p_{BB} = 1$), but the chlorite and montmorillonoid are interstratified, not, however,

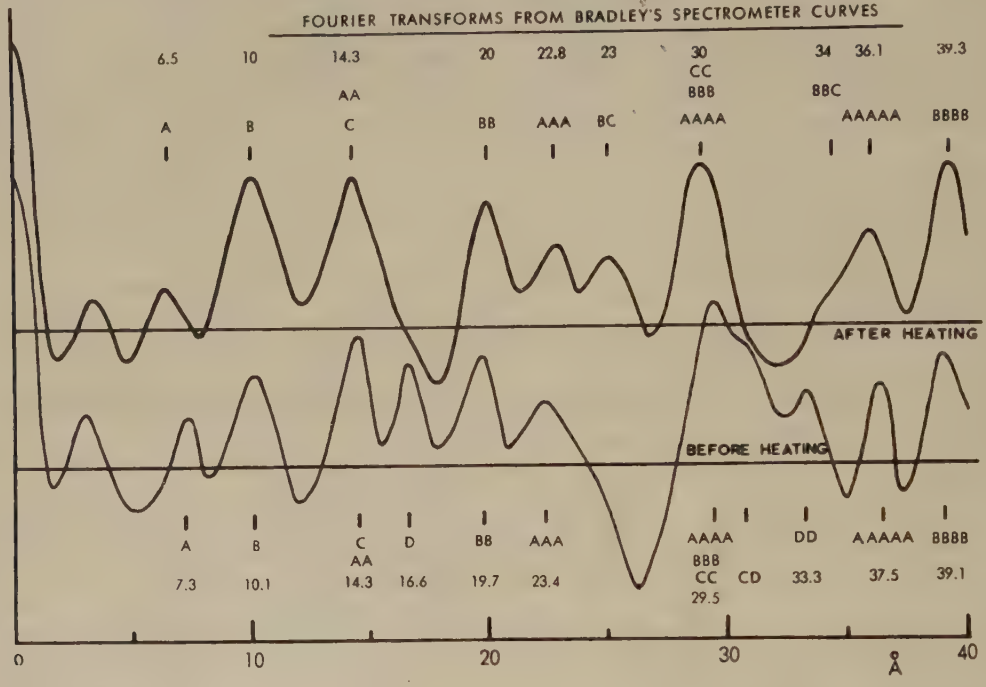


Fig. 5. Fourier transforms from curves of fig. 4 (note that the order is reversed). The numbers attached to the curves give peak-height readings in Å.

Table 3

Analysis of Bradley's spectrometer curves (Anal. Chem. **25**, 729 (1953), fig. 9, left hand curves).

(1) Mineral before heating			(2) Mineral after heating		
Peak	Obs. ht.	Calc. ht.	Peak	Obs. ht.	Calc. ht.
A (7)	0.16	(0.16)	*A* (7)	0.14	(0.14)
B (10)	0.28	(0.28)	*B* (10)	0.50	(0 50)
C + *AA* (14)	(*C*) 0.24	(0.24)	*C* + *AA* (14)	(*C*) 0.36	(0.36)
D (17)	0.32	(0.32)	*BB*	0.42	0.42
BB	0.34	0.28	*AAA*	0.26	0.14
AAA	0.20	0.16	*BC*	0.24	0.15
BBB + *CC* + *AAAA*	0.49	0.49	*BBB* + *CC* + *AAAA*	0.55	0.65
CD	0.37	0.16	*BBC*	0.11	0.16
DD	0.23	0.38	*AAAAA*	0.31	0.14
AAAAA	0.25	0.16	*BBBB* + *BCC*	0 53	0.46
BBBB	0.32	0.28			

$p_A = 0.16$ $p_A' = 0.14$ [0.16]
$p_B = 0.28$ $p_B' = 0.50$ [0,60]
$p_C = 0.24$ $p_C' = 0.36$ [0.24]
$p_D = 0.32$

$p_{AA} = 1$ $p_{BB} = 1$ $p_{AA}' = 1$ $p_{BB}' = 0.84$ [0.87]
$p_{CC} = 0.65$ $p_{DD} = 0.75$ $p_{CC}' = 0.76$ [0.65]
$p_{CD} = 0.35$ $p_{DC} = 0.25$ $p_{BC}' = 0.16$ [0.13] $p_{CB}' = 0.24$ [0.35]

Figures in square brackets are calculated from the data in section (1). See text.

completely randomly[4]). There is a marked tendency to segregation of the individual types of layers ($p_{CC} > p_C$ and $p_{DD} > p_D$).

It should be noted that, on heating, the montmorillonite-chlorite interstratification becomes effectively a mica-chlorite interstratification. Assuming that this happens, it is possible to calculate the expected values of p'_{BC} and p'_{CB}, where the primes indicate the "after-heating" values. They are close to the values determined directly from the Fourier transform of the material after heating. This comparison is shown in table 3, the values in square brackets being the calculated ones. This agreement provides very satisfactory confirmation of our suppositions regarding the nature of the changes occurring as a result of the heat treatment.

The conclusions drawn from the above treatment are, of course, in close agreement with Bradley's, which were reached without the aid of Fourier transforms; but the Fourier transform method leads directly to the result, and gives a certain amount of extra detail.

The values of p_A, p_B, etc. may be considered to represent actual proportions of different types of layers. It would be unwise, however, to attribute to them any absolute importance. They would represent true proportions if the different types of layer had identical structure factors (the structure factor for a mica type layer has been used throughout, in calculating the transforms). This is far from being the case. However, the quantities retain a relative value so long as the structure factors for each type of layer remain the same, i. e. an increase in p_r does really represent a corresponding increase in the true proportion of the r type of layer. Where this condition is not fulfilled, discrepancies must be expected. The fact, for instance, that p'_B is less than $p_B + p_D$ is probably due to a change in the structure factor of the B (chlorite) type of layer, occurring as a result of the heat treatment.

Fig. 6 (top curve) is a Fourier transform derived from a glycerol treated montmorillonite which has been partly dried. (The X-ray photographs were made by G. Brown.) We notice immediately the prominent peak C at 17.7 Å, corresponding to glycerol-montmorillonite. There are also two rather ill-developed peaks near 10 and 13 Å. It would clearly be an advantage here to get rid of the strong C and CC peaks and their associated diffraction. We therefore apply the procedure described in the last paragraph of section 5. The resulting curve is the lower one of fig. 6. It enables us to deduce the accurate spacings of peaks A and B (9.5 and 12.3 Å) and shows up clearly the "combination" peaks BB, AC, BC. This curve must be interpreted with caution, since it includes two peaks (at 7 and 21 Å), which have no ready interpretation and are almost certainly false. Moreover the curve descends steeply below zero for spacings greater than 30 Å, a clear indication that it is not fully accurate.

From the two curves we can readily deduce that:

(1) Glycerol-montmorillonite (C) is the chief spacing, amounting to about 70%. It is partially mixed, both because combination peaks occur, and because the CC peak is lower than C (the peak heigths are in the ratio p_{CC}, as has been demonstrated).

(2) The A spacing ("collapsed montmorillonite") occurs in admixture with C, and not to any appreciable extent alone (absence of peak AA).

(3) The B spacing occurs partially segregated, and partially in admixture with C (presence of BB and BC).

It should be noted that the removal of peaks C, CC, etc. does not remove the peaks of type AC, BC, etc.

The few examples discussed above have been chosen to illustrate the practical application of this method. The author has experimented widely with it, and is convinced that it can be a valuable aid in the interpretation of all manner of interstratification phenomena. The method has many of the advantages of that of Patterson in structure analysis: that it is direct, and that it shows at a glance the totality of the information available from the diffraction data. In comparison with a Patterson diagram, however, the interpretation of a one-dimensional Fourier transform usually involves fewer hypotheses.

The chief disadvantage is that, in theory, the layers must all have the same structure factor. It has been shown, however, in the present paper, that in practice useful information can be derived even if there are great differences in structure factor.

Bradley has shown, in several publications (26, 27) that one may go a long way in the interpretation of the X ray diagrams by a more or less intuitive appreciation, based on a familiarity with the nature of the diffraction

[4]) The term "completely randomly" merely indicates the absence of any tendency either to segregation (*like* layers succeeding each other), or to alternation (*unlike* layers succeeding each other).

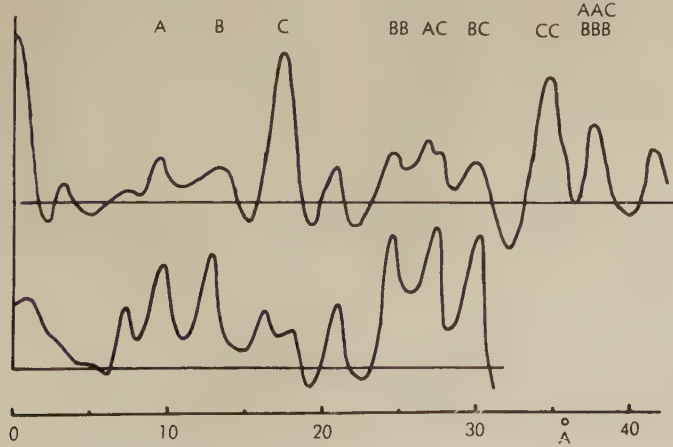


Fig. 6. Above, Fourier transform from glycerol-treated montmorillonite, partly dried. Below, the same, after removal of peaks at 17.7 Å, and multiples (C, CC).

process. The author has applied the Fourier transform method to many of the cases analysed by Bradley, and has always found it to give results in substantial agreement with his. There are differences in detail, for instance in the exact proportions of the components; and the Fourier method often gives extra information which appears plausible. Both the Fourier method and the "intuitive" method can work well, but the first mentioned is decidedly more direct and immediate in its application.

7. Methods of calculation

The calculation of a transform of this nature is conveniently done as follows. We construct first a preliminary table (table 4). Columns 1 and 2 are the measured quantities-intensities and spacings of lines [these particular values are for a Kinnekulle clay, from A. M. Byström (28)]. In column 3, the estimated intensities have been converted to a numerical scale (they may of course be so measured in the first place).

Column 4 gives the angular intensity factor (Lorentz, polarisation and geometrical), column 5 the layer structure factor, and column 6 the intensities corrected by means of these factors. They are further multiplied by a suitable arbitrary number to give convenient values for manipulation. Column 7 is the square root of column 6, again with a suitable factor, and rounded off to give convenient whole numbers. These numbers are the amplitudes of the Fourier terms; we will call them A_1, A_2, etc. Finally, column 8 gives $360/d'$, i. e. it is a reciprocal spacing. We will call it d'^*. If d' and R are in Ångströms, then the Fourier transform is simply $\Sigma_r A_r \cos(d_r'^* R)$, where $(d_r'^* R)$ is expressed in degrees.

For making these calculations, it is invaluable to have a table giving cosines to two figures at degree lines in table 4. Thus we simply have to multiply the values of column 8 successively by 1, 2, 3 ... (corresponding to values of R in Å: we could of course take larger or smaller intervals as desired, but usually it is convenient to calculate at 1 Å intervals), find the cosines of these quantities, multiply each by its A_r, and sum for each value of R. Table 5 shows some of this work. Corresponding to each value of r we have two columns, one for $(d_r'^* R)$, and one for $A_r \cos(d_r'^* R)$ (which can be calculated from $d_r'^* R$ in one operation, using a slide rule). The latter quantity is rounded off to the nearest whole number. The final column gives the sum of these quantities, and is the ordinate of the transform for the corresponding value of R.

There are as many terms in the summation as there are intervals, and for angles up to several thousand degrees. This can easily be prepared before-hand.

Figure 7 shows a simple device which speeds up the process by eliminating the calculation of $d_r'^* R$. The angle $d_r'^*$ is set off first by means of the marker M, the multiples of this angle are obtained successively by rotating the disc D so as to bring the point B to A. The value of $A_r \cos(d_r'^* R)$ is then read off directly at the point where the circle C cuts the scale S (the circle C' is in a contrasting color and gives negative values). There is a separate scale for each value of A_r. I have found that twenty such scales, to cover values from 1 to 20, give adequate accuracy.

With this device the intermediate columns are eliminated. A calculation of the type shown, up to $R = 40$, can easily be done using it in an hour or so.

Table 4

Preliminary calculations for Fourier transform. Kinnekulle clay, type 1 (spacings and intensities from Byström (28)

	(1) $I_{est.}$	(2) d'	(3) I (num.)	(4) Ξ	(5) $\lvert F_l \rvert^2$	(6) $\frac{1000\,I}{\Xi \lvert F_l \rvert^2}$	(7) $\frac{2\times}{\sqrt{(6)}}$ (Ar)	(8) $\frac{360}{d'} = d'^*$
1st term	*vs*	18.0	32	22.5	4800	0.29	1(4)*	20.00
2nd term	*s*	9.0	16	11.6	12	117	20	40.00
3rd term	*w*	5.71	1	7.1	530	0.26	1	63 05
4th term	*s*	4.44	16	5.5	70	41	13	81.08
5th term	*vs*	3.42	32	4.2	360	21	9	105.26
6th term	*s*	2.93	16	3.4	600	8	6	122.87
7th term	*w*	2.55	1	2.9	220	1.5	2	141.18
8th term	*s*	1.92	16	2.2	600	12	7	187.5

* The value 4 was used instead of 1, as it was considered that the intensity was probably underestimated for this term.

Note that the values of $\lvert F_l \rvert^2$ used here do not correspond exactly with any of the graphs of fig. 8.

Table 5

Part of final table for calculation of Fourier transform from data in columns (7) and (8) of table 4

R	1st term α	1st term Y	2nd term α	2nd term Y	3rd term α	3rd term Y	4th term α	4th term Y	5th term α	5th term Y	6th term α	6th term Y	7th term α	7th term Y	8th term α	8th term Y	Σ
0		4		20		1		13		9		6		2		7	62
1	20	4	40	16	63	0	81	2	105	$\bar{2}$	123	$\bar{3}$	141	$\bar{2}$	188	$\bar{7}$	8
2	40	3	80	3	126	$\bar{1}$	162	$\bar{12}$	210	$\bar{8}$	246	$\bar{3}$	282	0	375	7	11
3	60	2	120	$\bar{10}$	189	$\bar{1}$	243	$\bar{6}$	316	$\bar{6}$	369	6	424	1	563	$\bar{6}$	20
4	80	1	160	$\bar{19}$	255	0	324	10	421	5	491	$\bar{4}$	565	$\bar{2}$	750	6	3

$\alpha = (d_r'^* R)$ in degrees $\quad Y = A_r \cos(d_r'^* R)$

$\Sigma = \Sigma_r A_r \cos(d_r'^* R)$

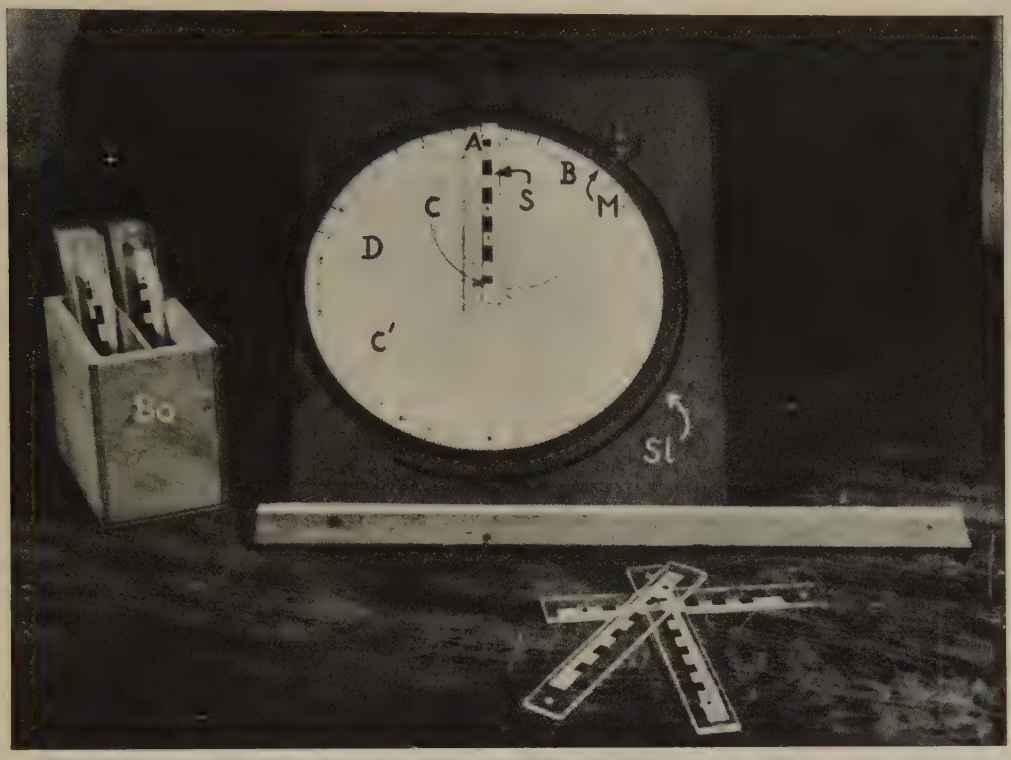


Fig. 7. Apparatus for calculating Fourier transforms. *M*-marker for setting off angle, rotating around slot *Sl*. *D*–disc, graduated in degrees, and rotated around axis *Ax*.
S–transparent scale, graduated in units. 20 of these are available, reading from a maximum of 1, up to a maximum of 20. The graduations are: 0 to $^1/_2$ (reading 0); $^1/_2$ to $1^1/_2$ (reading 1); $1^1/_2$ to $2^1/_2$ (reading 2); and so on.
Bo–box of scales. Three scales are seen lying in front of the apparatus.

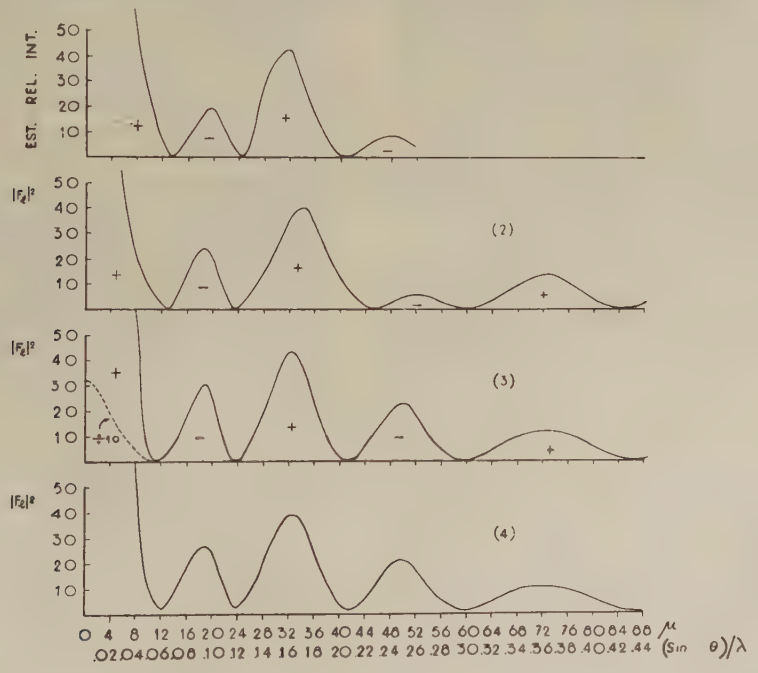


Fig. 8. Square of structure factor for basal reflexions from montmorillonite (and similar) layers.
(1) Experimental, from Bradley (29).
(2) Calculated, with allowance for interlamellar material. (See text.)
(3) Calculated as above, without allowance for interlamellar material.
(4) As (3), averaged continuously over 4 units of μ.

8. The layer structure factor

The calculation of this quantity necessarily involves certain assumptions. We must suppose that the type of layer is known, at least to a first approximation. The structure factor can then be calculated as a continuous function of Θ, or of $\mu = 100/d'$. If, for instance, the structure is centrosymmetrical (in the linear projection), and if it has N_r atoms with coordinate z_r and atomic scattering factor $f_r(\mu)$, then the layer structure factor is given by

$$F_l(\mu) = \Sigma_r N_r f_r \cos 2\pi (\mu z/100).$$

The more general form of the formula can easily be worked out. The quantity we are interested in is $|F_l|^2$, and this can be represented by means of a graph.

For the mineral montmorillonite, Bradley (29) has already given a useful graph of this quantity, based on experimentally measured intensities for montmorillonite-organic complexes. This curve is reproduced in fig. 8 curve (1). This figure also shows for comparison three calculated curves for montmorillonite. The curves are very similar, and they will do, to a sufficient order of approximation, for all other layers of the same general type, micas, pyrophyllite, talc, etc. For chlorites, they are less accurate, and for kaolin type minerals quite inaccurate. Use of the wrong curve (as we have seen) will not affect the determined interlayer distances very much, but will affect the estimated quantities.

Curve (2) is calculated for layers with interlamellar material, of the type of water molecules, organic molecules, etc. This has been done (the correction is only a rough one) by superposing the average electron density of a close-packed layer of water molecules on the entire layer, and using, instead of the true electron content of the atoms, the "electron contrast", i. e. the true electron content minus the content of "background electrons" in the volume of the atoms.

Curve (3) is calculated using the true electron contents of the atoms. Curve (4) is curve (3), averaged continuously over 4 units of μ, so that it never reaches zero. One sometimes finds lines of appreciable intensity where there ought to be a zero of F_l. This may, of course, indicate that F_l is wrongly calculated. However, it seems probable that, because of the angular spread of the X-ray beam, and the width of the reflections, there are no zeros of the effective curve of F_l^2. The procedure of averaging over a small region may therefore give rather more realistic values of this quantity.

Summary

The study of interstratified clay minerals and similar systems by X-rays requires some means of rapidly estimating the interlayer spacings present, their proportions and the manner of their sequence. For this purpose, a simplified one-dimensional Fourier transform is here suggested. For its calculation, only the positions ("effective spacings") and intensities of the basal diffraction peaks need to be known, and these can readily be obtained from orientation powder diagrams or spectrometer recordings. The method of calculation is here fully described, and illustrated by practical examples.

Zusammenfassung

Zum Studium von Tonmineralien und ähnlichen Substanzen mit Schichtstruktur mittels Röntgenstrahlen ist es notwendig, eine Methode anzuwenden, die uns die vorkommenden Zwischenschichtabstände, deren Häufigkeit und Folge einfach und bequem zu schätzen erlaubt. Zu diesem Zweck wird hier eine vereinfachte Form der eindimensionalen Fouriertransformierten vorgeschlagen. Zur Berechnung dieser Funktion braucht man nur die Lagen („effektiven Abstände") und Intensitäten der Basis-Interferenzen zu kennen, und diese sind leicht aus orientierten Pulver-Diagrammen oder den Spektrometerregistrierungen zu erhalten. Die Methodik der Rechnungen wird ausführlich beschrieben und mit Beispielen aus der Praxis erläutert.

References

1) Brindley, G. W. (Editor), X-ray identification and structure of clay minerals (London 1951).
2) Garcia Vicente J., Estructura cristalina de la areilla (Madrid 1951).
3) Jasmund, K., Die silikatischen Tonminerale (Weinheim 1951).
3a) MacEwan, D. M. C., J. Soil Sci. **1**, 90 (1949).
4) Salt, F. E., Clay Mins. Bull. **1**, 55 (1947) (discussion).
5) Hendricks, S. B. and E. Teller, J. Chem. Phys. **10**, 47 (1942).
6) Brown, G. and D. M. C. MacEwan, J. Soil Sci. **1**, 239 (1950). (See also chapter by Brown and MacEwan in Ref. 1.)
7) Brown, G. and R. Greene-Kelly, Acta Cryst. **7**, 101 (1954).
8) MacEwan, D. M. C., Nature **171**, 616 (1953).
9) MacEwan, D. M. C., Bull. 169, Calif. Dept. of Nat. Resources, p. 127 (1955).
10) Brindley, G. W. and J. Goodyear, Min. Mag. **28**, 407 (1948).
11) Ref. 1, p. 86.
12) Stephen, I. and D. M. C. MacEwan, Clay Mins. Bull. **1**, 157 (1951).
13) MacEwan, D. M. C., Trans. Faraday Soc. **44**, 349 (1948).
14) Greene-Kelly, R., Trans. Faraday Soc. **51**, 412 (1955).
15) Hofmann, U., Ergeb. exakt. Naturw. **18**, 229 (Berlin 1939).
16) Riley, H. L., Fuel. **24**, 8 and 43 (1945).
17) MacEwan, D. M. C. and O. Talibuddin, Bull. Soc. Chim. France **16**, D 37 (1949).
18) Nagelschmidt, G., J. Sci. Instr. **18**, 100 (1941).
19) Mitchell, W., Clay Mins. Bull. **2**, 76 (1954).
20) Brown, G., J. Soil Sci. **4**, 229 (1953).
21) MacEwan, D. M. C., J. Soc. Chem. Ind. **65**, 298 (1946).
22) Brindley, G. W. and J. Méring, Acta Cryst. **4**, 441 (1951).
23) Méring, J., Acta Cryst. **2**, 371 (1949).
24) James, R. W., Optical principles of the diffraction of X-rays (London 1948).
25) Bradley, W. F., Anal. Chem. **25**, 727 (1953).
26) Bradley, W. F., Trans. 4th Int. Congr. Soil Sci., Amsterdam **1**, 101 and 425 (1950).
27) Bradley, W. F., Sedim. Petr. **24**, 242 (1954).
28) Bystrom, A.-M., Nature **173**, 783: and Geol. Fören. i Stockh. Förh. **76**, 87 (1954).
29) Bradley, W. F., Am. Min. **30**, 704 (1945).

Studies in the Rheology of Clay-Water Systems

Part I. The Viscosity of Sodium Montmorillonite Sols

By A. Packter (London, England) *)

With 4 figures and 4 tables

(Received Decembre 14, 1955)

Introduction

The rheology of clay-water systems has been investigated by a large number of workers: in particular, the viscosity and thixotropy of dilute sols and the plasticity of pastes have been examined extensively for kaolin and sodium montmorillonite systems (1), (2), (6), (7). Whereas the course montmorillonite clays with hydrogen or divalent cation in the base-exchange positions are not readily dispersed and lead to thin suspensions, clays with an appreciable exchangeable sodium content are mainly 'disaggregated' to the primary clay micelles (3), (4), (5) and disperse to give colloidal thixotropic suspensions of high viscosity and yield stress at low solids content.

The viscosity of the dilute sodium montmorillonite sols departs from the ideal proposed by Einstein for systems of spherical particles, and several causes have been discussed (1), (6), (7); little quantitative data however have been presented that demonstrate the relative importance of the immobilisation of solvent, anisometry of the primary particles, and formation of aggregated structures. The effect of varying ionic strength on the properties of systems of this inorganic polyelectrolyte has also not been hitherto discussed.

In the first paper of this work, the specific viscosity of sols of series of English, Mediterranean and American montmorillonites (of varying exchangeable sodium content) has been followed as a function of clay concentration, and the effects of variation in particle size and shape, p_H etc. have been examined in the light of the recent theories of Simha (8), Huggins (9) and Riseman and Ullman (10). The part played by heterocoagulation (7) has been studied by comparing the properties of sodium montmorillonite sols prepared by dispersion in distilled water and polyphosphate solution respectively.

The specific viscosity – corrected for the small but significant changes in relative volume caused by immobilisation of solvent by clay-water interaction – follows the Schulz-Blaschke (11) relation for concentrated systems of uncharged anisometric particles. As the exchangeable sodium content increases in a particular series, the intrinsic viscosity rises with the enhanced plate diameter-thickness ratio; and despite the rise in ionic strength, the plate-plate interaction becomes very strong in the more concentrated sodium clay sols. The specific viscosity increases rapidly with rise in exchangeable sodium content above 20–30 me/100 gm to an optimum at 70–80 me/100 gm.

The intrinsic viscosities for these systems of highly anisometric particles may reach appreciable values, but the dissymmetry estimated from the experimental results indicates appreciable aggregation of the basic montmorillonite unit, even in the dilute sols of the clay minerals examined.

Experimental

Materials

The following representative group of montmorillonitic clays of American, English and Mediterranean origin – supplied by F. W. Berk & Co. Ltd. and C.E.C.A. Ltd. – have been selected for study.

Sodium clays

Clay A. Wyoming Bentonite, described by Marshall et al. (12), (17).

Clay B. Hectorite. do.

Calcium clays

Clay C. An English montmorillonite from Woburn

Clay D. A Mediterranean montmorillonite from Cyprus.

Clay E. do. from Ponza (Italy).

Clay F. do. from French North Africa, described by Méring (21).

These clays have been chosen for similar base-exchange capacity, but differ in their particle shape and dissymmetry (the clay platelet surface diameter-thickness ratio). Series of mixed calcium-sodium clays of varying exchangeable sodium content have been prepared from clays *C, D, E, F* by interaction with sodium carbonate by Erbslöh's method (13); the clays of maximum exchangeable sodium content will be referred to as the the sodium clays *C–F*.

All specimens have been dried at 100° C to 5–10 per cent moisture content, ground to pass completely through a 200 mesh sieve, and then air-dried to zero moisture. The chief impurity present in the clay mineral contents is quartz and the clay mineral contents are estimated as the proportion of $< 2\,\mu$ material (determined from sedimentation tests on dilute suspensions of the air-dry clay in Calgon solution).

The physical and chemical properties of the clays studied are summarised in Table 1.

*) F. W. Berk & Co., Clay Development Laboratory, London, Colney, England.

Table 1

Physical and Chemical Properties of Montmorillonite Clays

	Total B. E. C. (1)	Mean particle diameter (2) Calcium clay :	Sodium clay	Average disymmetry ratio (3) for the sodium clays	
A I	92 me/100 gms	—	0.08 μ	25–50	Fluffy plates (17a)
A II	98	—	0.10	100	Plates (17b)
B	104	—	0.16	500	Needles (18)
C	89	10 μ	0.25	300	Needles (19)
D	88	2.2	0.15	50	Plates (20)
E	85	0.5	0.09	50–100	Plates (20)
F	96	0.6	0.10	300	Plates (20)

(1) Total base-exchange capacity is determined by the method described by Graham and Sullivan (14), which involved leaching with alcoholic ammonium acetate – thereby preventing interference from unreacted sodium carbonate present in the mixed clays. This is followed by washing in 80% alcohol, and determination of the exchangeable ammonia by distillation in 30% NaOH solution. Exchangeable sodium and calcium contents have been determined before and after the sodium carbonate treatment; and all values are expressed in terms of me per 100 gm clay mineral content.

(2) Mean particle diameter. The particle size distribution is determined by the sedimentation techniques described by earlier workers (15), (16). The specific surface (S) is calculated from this data, and the mean particle diameter (d) obtained from the relation, $S = \frac{6}{\varrho d}$ (where ϱ is the specific gravity of the clay).

(3) Average clay platelet surface diameters (d_s) have been obtained from the electron micrograph data that have appeared in the litterature (17–21), and the disymmetry ratio (p) is then estimated as d_s/t, where $t = 21.4$ Å, is the clay platelet thickness for sodium montmorillonite clays in the expanded lattice form.

I. The adsorption of water by montmorillonite clays

The clay-water interaction may affect the rheological properties of sodium montmorillonite sols in two ways:

1. immobilisation of solvent by association with the clay particles may affect the relative volume;

2. adsorption of water, by increasing the thickness of the dispersed clay platelet may modify the dissymmetry of the latter. The adsorption of water by the montmorillonite clays studied in this work has therefore been first examined.

1) Methods. The adsorption of water – as vapour – by clay powders prepared and dried under standard conditions, has been followed by determining the increase in weight of 2–3 gm samples of the powder in flat dishes, kept in closed desiccators over distilled water, and standard salt solutions of constant relative humidity. 30–60 days are generally required to reach a constant final weight.

2. Results. The results for adsorption at 30% and 100% RH have been summarised and are presented in Table 2. (Adsorption is expressed as percentage by weight of the clay pre-dried to constant weight at 100° C).

Adsorption by mixed sodium-calcium clays is intermediate between that of the calcium and sodium montmorillonites.

The adsorption of water vapour by montmorillonite clays at 30–100% RH occurs interplanarly (24), and is mainly determined by the cation-exchange capacity. Highly aggregated calcium clays may show appreciable adsorption despite their low external surface area.

The adsorption by the sodium montmorillonites is in all cases some 0.08–0.12 gm/gm lower than the value for the corresponding calcium clay.

(Clays C', C and D have in fact been 'activated' by natural weathering, and additional adsorption of water vapour occurs in the internal channels so formed (25).)

Table 2

Adsorption of Water Vapour by Sodium and Calcium Montmorillonites at 20° C

	d_{av}	Adsorption 30% R. H.	100% R.H.
Calcium clay C′	7.8 μ	0.127 gm/gm	0.562 gm/gm
Sodium „ „	0.3	0.084	0.441
Calcium clay C	4.5 μ	0.122	0.495
Sodium „ „	0.25	0.079	0.386
Calcium clay D	0.7 μ	0.121	0.451
Sodium „ „	0.15	0.091	0.351
Calcium clay E	0.45 μ	0.068	0.336
Sodium „ „	0.09		0.254
Calcium clay F	0.3 μ	0.059	0.495
Sodium „ „	0.10	0.044	0.377
Wyoming Bentonite I	0.10 μ	0.068	0.320
Wyoming Bentonite II	0.08	0.071	0.345
Hectorite	0.16 μ	0.074	0.361

II. The viscosity of sodium montmorillonite sols

The specific viscosity of sodium montmorillonite sols has been followed as a function of sol concentration, and the effect of variation

in size and shape, and exchangeable sodium content of the dispersed clay particles on the intrinsic viscosity and interparticle attraction has been examined in detail.

1. Experimental methods

Preparation of sols

Sols of varying solids content are prepared by high shear (2000 r. p. m.) dispersion of the clay powder in distilled water (or aqueous electrolyte solution) for 15 minutes, followed by 72 hours swelling and hydration to develop optimum viscosity, and yield stress.

(The more concentrated sols ($c > 0.05$ gm/gm) are best prepared by slow drying out over concentrated H_2SO_4 in a vacuum desiccator at 20° C from a dilute sol of apparent viscosity (unstirred) of < 10 c. p.).

All sol concentrations are expressed in terms of gm dry clay mineral per ml solution.

Viscosities

The viscosity of the sols at 20° C have been determined on a Stormer rotating cylinder viscosimeter (paddle type rotor) – calibrated against standard aqueous glycerol solutions (7), (22) – at a standard rate of shear (600 r. p. m. of the cylinder), sufficient to eliminate non-Newtonian behaviour in the systems investigated (23). For any sol, the specific viscosity

$$\eta_{sp} = \frac{\eta_{sol} - \eta_{water}}{\eta_{water}}.$$

For all but the most dilute sols ($c < 0.01$ gm/ml) the solvent adsorption demonstrated above necessitates several corrections in estimating both the true solids content (specific concentration) and the specific viscosity. The weight of solvent (h) immobilised by unit weight of the dispersed clay is taken as equivalent to that adsorbed from the vapour phase at 100% partial pressure (at 20° C);

whence

$$(c)_{\text{corr:}} = \frac{c\,(1+h)}{\frac{(100 - ch)}{100}} \approx \frac{100\,c\,(1+h)}{(100 - ch)}. \qquad [1]$$

According to Zettlemoyer (26), the solvation also necessitates a modification in the determination of specific viscosity,

and

$$(\eta_{sp})_{\text{corr:}} = \eta_{sp}/_{(1+ch)} \qquad [2]$$

Whence

$$[\eta_{sp/c\ \text{corr:}}] = \frac{(\eta_{sp})_{\text{corr:}}}{(c)_{\text{corr:}}}. \qquad [3]$$

2. Results

In all the systems examined, the corrected specific viscosity $(\eta_{sp})_{\text{corr:}}$ varies with sol concentration (corrected), c, according to the Schulz-Blaschke relation (11); and dropping suffixes,

$$\eta_{sp/c} = [\eta] + K_1 c + K_2 c^2 \qquad [4]$$

(Refer to Fig. 1)

$[\eta] = [\eta_{sp/c}]_{c \to 0}$, is the intrinsic viscosity for a particular material, and is determined by the dissymmetry of the dispersed clay particles (8);

while

$$K_1 = k'\,[\eta]^2,$$
$$K_2 = k''\,[\eta]^3,$$

where k', k'' are constants that represent the particle-particle interaction per unit dissymmetry at high sol concentration.

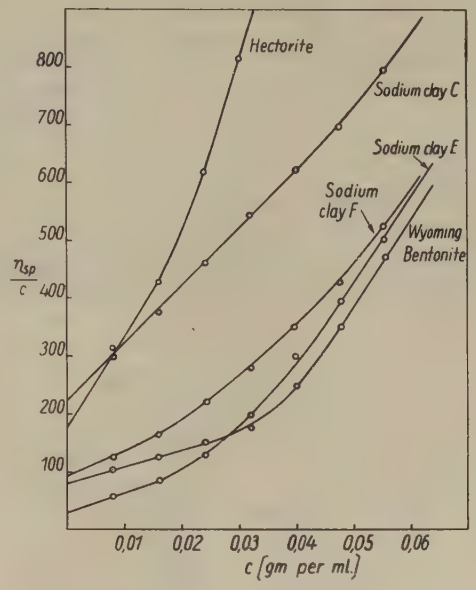


Fig. 1. Specific viscosity of Sodium Montmorillonite Sols. p_H 8.5, 20° C

Two types of sols have been studied in this work. Dispersion of montmorillonite clays in distilled water leads to formation of heterocoagulated systems (7); the high electrostatic attraction between the negatively charged clay platelet surfaces and the positively charged edges of adjacent particles results in high viscosities and yield stress.

This heterocoagulation may be eliminated by dispersing the clay in solutions of polyanions such as tannates, humates, polyphosphates, etc. that are strongly adsorbed on to the clay particle edges (27).

A. Heterocoagulated systems

1. Effect of p_H of sol

The p_H of the clay sols has been varied by addition of sodium carbonate or phosphoric acid.

The viscosity of all the systems examined increases appreciably with rise in p_H. (Refer to Fig. 2). The variation of η_{sp}/c with c has been followed as a function of p_H, and the values of $[\eta]$, K_1, K_2, etc. obtained for typical systems are presented in Table 3.

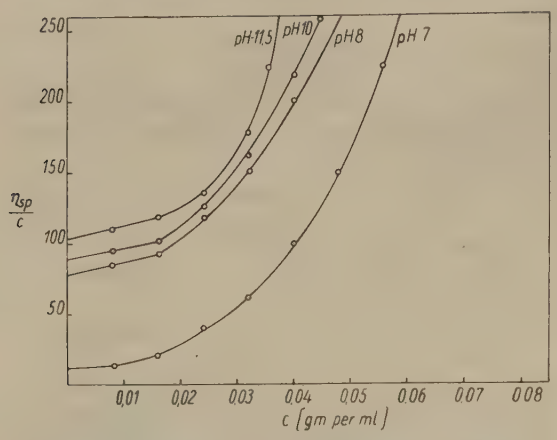


Fig. 2. Specific viscosity of Sodium Montmorillonite Sols. Variation in p_H. (Wyoming Bentonite. 20° C.)

Table 3
Sodium Montmorillonite Sols.
Variation of $[\eta]$ etc. with p_H

	$[\eta]$	K_1	$k' = K_1/[\eta]^2$
Wyoming Bentonite			
p_H = 7.0	10	600	6.0
8.0	80	900	0.14
10.0	90	1000	0.12
11.5	105	1200	0.11
Sodium clay *C*			
p_H = 7.0	25	1200	1.8
8.0	190	7000	0.19
9.0	240	8500	0.13
10.0	260	9000	0.13
11.0	280	9000	0.11

η_{sp}/c and $[\eta]$ increase with rise in p_H from 7.0 to 11.5; and then decrease at high alkalinity due to the peptising effect of the excess hydroxyl ion (27).

Whereas the K_1 (and K_2) values increase with p_H, the particle-particle interaction at unit value of $[\eta]$ – as measured by k', decreases appreciably in the presence of added electrolyte.

2. *Variations in exchangeable sodium content of dispersed clay*

The variation in specific viscosity with clay concentrations has been followed as a function of exchangeable sodium content, on systems of the mixed calcium-sodium clay series C–F.

Viscosities have been measured at a constant p_H of 8.5; and typical results are presented in fig. 3 A.

At any particular clay concentration the viscosity rises rapidly at exchangeable sodium content > 20 m.e./100gm, and approaches an optimum at 60–70 m.e/100 gm. (Refer to fig. 3 B, for results for clay *E* sols.)

The variations in $[\eta]$ etc. with exchangeable sodium content are presented in Table 4.

Whereas $[\eta]$, K_1 (and K_2) increase rapidly with rise in exchangeable sodium content above 20–30 me/100 gm, there is an overall decrease in $k' = K_1/[\eta]^2$ with rise in ionic strength of the system.

Table 4
Sodium-calcium Montmorillonite sols.
Variation of $[\eta]$ etc. with exchangeable sodium content

	$[\eta]$	K_1	$k' = K_1/[\eta]^2$
Series *C*			
0 me Na/100 gm	1.5	170	76
24	3.5	500	49
40	6	1100	30
63	14	4000	21
70	17	6000	21
Series *E*			
0 me Na/100 gm	4	80	5.0
20	7	500	10.2
42	12	1250	8.7
63	20	2000	5.0
72	35	3000	3.0

3. *Variation in particle size of dispersed clay*

Increase in the exchangeable sodium content is accompanied by disaggregation of the dispersed clay particles. From tables 2 and 4, it is seen that the intrinsic viscosity increases

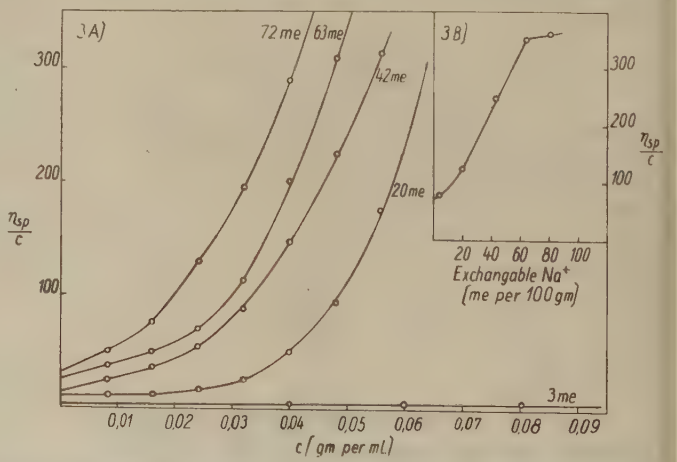


Fig. 3. Specific viscosity of Sodium-Calcium Montmorillonite Sols. Variation in exchangeable sodium content. (Clay *E*.) p_H 8.5, 20° C

inversely with particle size, and to a first approximation,

$$[\eta] = \alpha \left(\frac{1}{d}\right)^{0.3}, \qquad [5]$$

where α is a constant for any particular clay.

4. Variation in particle shape

The variation of η_{sp}/c with c for sols of clays of similar exchangeable sodium content and particle size, has been followed at a constant p_H of 8.5, and the results presented in fig. 1. All the clays show appreciable intrinsic viscosity, in particular Hectorite, and the clay c. The intrinsic viscosity is thus related to the dissymmetry of the dispersed clay particles as indicated by electron micrographs: (17), (18), (19), (20), (21).

B. Non-heterocoagulated systems

In this work we have studied the effect of dispersing the clays in solutions of sodium hexametaphosphate (Calgon).

The polyphosphate concentration has been varied to give a constant 'peptiser'-clay concentration ratio of 0.05, sufficient to cause optimum 'thinning' without modifying the p_H of the systems examined.

The specific viscosity of non-heterocoagulated systems is lower at all clay concentrations than that of the corresponding system prepared in distilled water. (Refer to fig. 4).

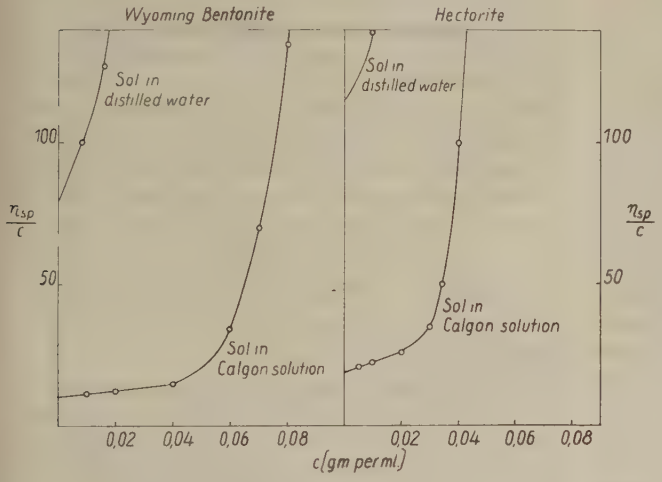


Fig. 4. Specific viscosity of non-heterocoagulated sodium-montmorillonite sols. p_H 8.5, 20° C

The $[\eta]$ values are lower, while the values of k', k'' are very much reduced. The η_{sp}/c — c curves obtained are now very similar in type to those of the more highly aggregated calcium montmorillonite clays (39).

Discussion

The stability of montmorillonite clay sols in the absence of electrolyte is due to two main factors, the repulsion between the dispersed and disaggregated particles – caused by their high negative surface potential – and their appreciable solvation. Reduction in particle size prior to or during dispersion, rise in p_H, and increasing exchangeable sodium content all lead to greater disaggregation (and hydration), and to enhanced stability of the sols.

The hydration, aggregation and 'ionisation' of montmorillonoid clays are all greatly affected by the nature of the exchangeable cation. The effect of varying exchangeable cations on the dispersion of these clays has been discussed by Mazurak (16) and Méring (24). Calcium clays, for example, are highly aggregated, since the multivalent cations tend to develop linkages between adjacent clay plates, and enhance the formation of loosely stacked but appreciably stable aggregates of particle size greater than 100 μ. Such particles are very difficult to disperse, and even after prolonged agitation may only break down to a size of 10–25 μ; sodium clays, on the other hand, may be dispersed in water down to particles of the order of 20–40 Å in thickness (6).

The exchangeable cation may further influence the arrangement of the water molecules around the montmorillonite platelet, and their 'hydration', i. e. the extent to which orientated layers of adsorbed water molecules can develop (24), (28), (29). Whereas exchangeable cations such as calcium or magnesium restrain the development of such orientated layers, the hydration can extend to a far greater extent in the presence of exchangeable sodium.

The 'ionisation' of the clay 'salt' is also affected by the exchangeable cation. Electrometric titration of hydrogen clays with various univalent and divalent metal hydroxides has demonstrated that calcium clays invariably show a lower activity than the sodium, potassium or ammonium clays; and indeed up to p_H 9–10, the former may be almost completely unionised (30), (31).

The replacement of calcium by sodium in the base-exchange positions will lead to a marked increase in the contribution of all three above factors to the degree of disaggregation and hydration of the clay particles. More stable sols are formed, and the intrinsic viscosity rises rapidly with the increasing plate diameter-thickness ratio, as the exchangeable sodium content passes 20 me per 100 gm. As demonstrated by the recent work of Williams (2) and Roy (32), however, the intrinsic viscosity may reach optimum values at some particular exchangeable sodium content in the region of 70 to

80 me/100 gm; and beyond this value there may be no further significant disaggregation of the dispersed particles into thinner platelets, for many clay-water systems.

Three main factors may lead to departure from the Einstein law for viscosity (of solutions of spherical particles), in the case of sodium montmorillonite sols; a high degree of anisometry of the dispersed clay platelets, solvation, and formation of aggregated structures. The results of this work indicate that the specific viscosity varies with the clay concentration according to the relation,

$$\eta_{sp}/c = [\eta] + K_1 c + K_2 c^2.$$

$[\eta] = m/v\,\Lambda(p)$ where, according to Simha's relation (8), $\Lambda(p)$ is a function of the dissymmetry factor (p), i. e. for clays the diameter-thickness ratio of the dispersed particles; while $K_1 = k'\,[\eta]^2$, where k' represents the force of interaction between the particles. The results presented in fig. 1A indicate a dissymmetry factor of 20–50 (at p_H 8.5) for the sodium montmorillonites, while the needle-shaped Hectorite particles show higher values of 70–80. On the basis of the particle dimensions demonstrated by the electron micrographs (17)–(18), (19), (20), (21), such p values would indicate a particle thickness of the order of 100–200 Å. This figure is far higher than that proposed by Hendricks (3) and other workers (33), (34) for solvated particles of Wyoming Bentonite: and the hydration experiments indeed demonstrate that even at 100% R.H. the adsorbed water (that may reach c. 40 per cent by weight of the dry clay) only extends to a depth of 40–50 Å from the surface of the montmorillonite particles (24). It appears probable that a certain association of the primary particles to form thicker aggregates may occur in the sodium montmorillonite systems investigated in this work. Although immobilisation of solvent due to extensive 'solvation' will not – except at high clay-concentration – appreciably affect the rheological properties of montmorillonite sols, the 'dry' clay platelets may 'drag' along a large number of randomly orientated water molecules (35), (36); Sadron has suggested that such a structure would lead to an increase in the viscosity of the system. The high k' values observed, however, are mainly caused by the interparticle attraction that is still very marked even at the rates of shear used in this investigation.

'Peptisation' by polyphosphate adsorption leads to a marked face-to-face aggregation of particles; and both the particle dissymmetry and inter-particle attraction at unit dissymmetry (as measured by $[\eta]$ and k' respectively), fall correspondingly.

Early workers have demonstrated that the specific viscosity of polyelectrolyte sols in distilled water decreases with increase in sol concentration to a minimum, according to the general relation $\eta_{sp}/c = [\eta]/1 + B/\sqrt{c}$ where $B/\sqrt{c}$ represents the effects of increasing ionic strength on the anisometry of the 'coiled' macromolecule (37), (38). No such phenomenon has been observed in dilute montmorillonite sols, since, the dimensions of the rigid montmorillonite platelets cannot be modified by variation in electrostatic environment with increasing solids content. With increasing exchangeable sodium content, both $[\eta]$ and $K_1 = k'\,[\eta]^2$ increase with enhanced disaggregation and plate diameter-thickness ratio, but the sodium-calcium montmorillonite sols do show an overall decrease in k' – the particle interaction at unit dissymmetry – despite the increased heterocoagulation that is also developed.

Increase in p_H above the isoelectric point by addition of sodium carbonate may lead to some replacement of exchangeable hydrogen or calcium and cause similar effects to those discussed above. The observed increase in viscosity, however, is mainly due to the enhanced 'ionisation' and rise in negative surface change and zeta potential. The increase in ionic strength leads to reduction in the values of k', but both $[\eta]$ and K_1 still increase with the increased disaggregation.

Conclusions

1. The specific viscosity of aqueous sodium montmorillonite sols departs from the ideal proposed by Einstein for dilute systems of spherical particles; the primary particles are non-spherical and highly anisometric, the immobilisation of solvent due to hydration of the dispersed particles has a small but significant effect on specific concentration, etc., while loosely aggregated structure occurs in the sols prepared in distilled water.

2. The specific viscosity follows the Schulz-Blaschke relation for concentrated systems of uncharged anisometric particles. As the exchangeable sodium content increases in a particular series of clays, the intrinsic viscosity rises with the enhanced plate diameter-thickness ratio; and despite the rise in ionic strength, the plate-plate interaction becomes very strong in the more concentrated sols. The specific viscosity in-

creases rapidly with rise in exchangeable sodium content above 20–30 me/100 gm to an optimum at 70–80 me/100 gm.

Rise in p_H from 7 to 11.5 also causes appreciable increase in specific viscosity at all sol concentrations.

3. Non-heterocoagulated systems show lower specific viscosities at all clay concentrations, due to low intrinsic viscosity and reduced particle-particle interaction.

Acknowledgments

The contents of the above two papers are based on work carried out at the Clay Development Laboratory of F. W. Berk & Co. Ltd. over the period 1953–55. I wish to acknowledge my thanks to that Company for permission to publish this work.

Abstract

The specific viscosity of sols of series of English, Mediterranean and American montmorillonites of varying exchangeable sodium content have been followed as a function of clay concentration; and the effects of variation in particle size and shape, p_H, etc. have been investigated. The part played by heterocoagulation has been studied, by comparing the properties of sodium montmorillonite sols dispersed in distilled water with those dispersed in polyphosphate solutions.

The specific viscosity – corrected for changes in relative volume caused by immobilisation of solvent by clay-water interaction – follows the Schulz-Blaschke relation for concentrated systems of uncharged anisometric particles; and the intrinsic viscosity rises with increasing plate diameter-thickness ratio.

Zusammenfassung:

Die spezifische Viskosität einer Reihe von Solen aus englischen, mittelmeerländischen und amerikanischen Montmorilloniten von variablem austauschbarem Natriumgehalt wurde verfolgt als Funktion der Tonkonzentration. Die Einflüsse von Partikelgröße und Gestalt, p_H usw. wurden untersucht. Der Anteil, den die Heterokoagulation spielt, wurde durch Vergleich der Eigenschaften von Natrium-Montmorillonit-Solen in destilliertem Wasser mit solchen in Polyphosphat-Lösungen untersucht.

Die spezifische Viskosität, korrigiert auf die Änderung des relativen Volumens, verursacht durch Immobilisation von Lösungsmittel durch die Ton-Wasser-Wechselwirkung, folgt der Schulz-Blaschke-Gleichung für konzentrierte Systeme von ungeladenen anisometrischen Teilchen. Die Intrinsic-Viskosität steigt mit steigendem Verhältnis Durchmesser zu Dicke der Plättchen.

References

1) Marshall, C. E., The Colloid Chemistry of the Silicate Minerals. Ch. 12 (New York 1949).

2) Williams, F. T. et al., J. Phys. Chem. **57**, 6 (1952).

3) Hendricks, S. B. and M. E. Jefferson, Am. Mineral **23**, 851 (1938).

4) Hendricks, S. B., J. Geology **50**, 276 (1942).

5) McEwan, D. M. C., X-ray Identification of Clay Minerals. Ch. 4 (London 1953).

6) Hauser, H. E. and C. E. Reed, J. Phys. Chem. **41**, 911 (1937).

7) v. Olphen, H., Disc. Faraday Soc. **11**, 82 (1951).

8) Simha, R., J. Colloid. Sci. **5**, 356 (1950).

9) Huggins, M. L., J. Phys. Chem. **42**, 911 (1938).

10) Riseman, J. and P. Ullman, J. Chem. Physics **19**, 578 (1951).

11) Schulz, G. V. and F. J. Blaschke, Z. phys. Chem., B **50**, 305 (1941).

12) Marshall, C. E., loc. cit., Ch. 7, 68.

13) Erbslöh, S., B. P. 458, 240 (1936).

14) Graham, R. P. and J. D. Sullivan, J. Amer. Ceram. Soc. **21**, 176 (1938).

15) Steele, J. G. and R. Bradfield, American Soil Survey Association Bulletin **1934**, 15, 88.

16) Mazurak, A. P., Soil Sci. **76**, 181 (1953).

17) Shaw, B. T., J. Phys. Chem. **46**, 1032 (1942).

18) Ardenne, M. v., Ber. Dtsch. keram. Ges. **21**, 209 (1940).

18a) Marshall, C. E., R. P. Humbert et al., Soil Sci. **54**, 149 (1942).

18b) Bates, T. F., Am. Mineral **35**, 463 (1950).

19) Shaw, B. T. and R. P. Humbert, Soil Sci. soc. Am. Proc. **6**, 146 (1941).

20) Robertson, R. H. S., Private communication (1955).

21) Mathieu-Sicard, A. et al., Bull. soc. franc. minéral. **74**, 439 (1951).

22) Geddes, J. A. and D. H. Dawson, Ind. Eng. Chem. **34**, 163 (1942).

23) Davies, C. N., Trans. Faraday Soc., **40** B., 30 (1944).

24) Méring, J., Trans. Faraday Soc. **42** B., 205 (1946).

25) Packter, A., (1955, Unpublished work).

26) Zettlemoyer, C. A., J. Colloid Sci. **10**, 63 (1955).

27) Garrison, A. D., Trans. Am. Inst. Mining Met. Eng., **136**, 175 (1940).

28) Grim, R. E., Clay Mineralogy, Ch. 8 (London 1953).

29) Hendricks, S. B. et al., J. Amer. Chem. Soc. **62**, 1457 (1940).

30) Marshall, C. E. and C. A. Kimball, J. Phys. Chem. **46**, 1077 (1942).

31) Mukherjee, J. N. and R. P. Mitra, J. Colloid Sci. **1**, 141 (1946).

32) Roy, B. B. and S. C. Das, Soil Sci. **76**, 97 (1953).

33) Houwink, R., Elasticity, Plasticity, Structure of Matter. Ch. 12 (London 1940).

34) Mattson, S., Soil Sci. **33**, 301 (1932).

35) Grim, R. E., Clay Mineralogy, loc. cit. p. 172 (1953).

36) Sadron, Ch., Cahiers de Physique **12**, 26 (1942).

37) Fuoss, M. and B. Strauss, J. Polym. Sci., **3**, 602 (1948).

38) Rosen, B. et al., Disc. Faraday Soc., **11**, 135 (1951).

39) Packter, A., Unpublished work (1955).

Aus dem Laboratorium für Physik und Chemie der Grenzflächen, Kirchheim-Bolanden, Pfalz

Über eine Anomalie des Grenzschicht-Potentials bei Dioxan-Wasser-Gemischen

Von K. L. Wolf und E. Bischoff

Mit 5 Abbildungen und 1 Tabelle (Eingegangen am 18. Januar 1956)

Im Zusammenhang einer größeren, mit der Überprüfung der sogenannten Coehnschen Gesetze befaßten Untersuchung über elektroosmotische Steighöhen, über die a. a. O.[1]) eingehend berichtet werden soll, wurde an Gemischen von Wasser und Dioxan eine, auch im Hinblick auf das sonstige Verhalten

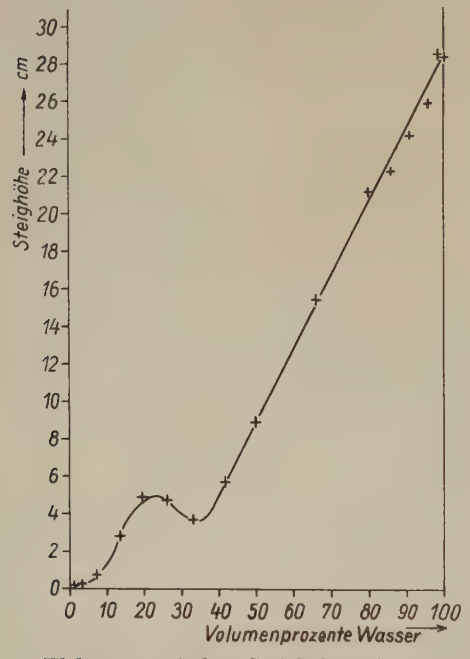


Abb. 1. Elektroosmotische Steighöhen bei Dioxan-Wasser-Gemischen (Spannung 120 V)

dieses binären Systems bemerkenswerte, Anomalie beobachtet. Die Messungen wurden mit einem in seinen Einzelheiten hier nicht näher zu beschreibenden Apparat[1]) nach der statischen Methode ausgeführt. Als Diaphragma fand eine Fritte aus gesintertem Glas der Fa. Schott u. Gen. Verwendung, deren Porenweite von Schott nach der Blasendruckmethode von Cantor zu 9,8 bis 12,0 μ bestimmt und durch vergleichende Messungen der elektroosmotischen Anstiege bestätigt werden konnte. Die Länge der zur Beobachtung der elektroosmotischen Steighöhen verwandten Kapillare betrug 50 cm, ihr Durchmesser 0,165 mm. Mit dieser Apparatur wurde an reinem Methylacetat bei 210 Volt Spannung eine Steighöhe von 30 mm, an Aceton bei 120 Volt eine solche von 90 mm, an Acetonitril bei 100 Volt eine solche von 110 mm und an Wasser bei 70 Volt eine solche von 170 mm beobachtet.

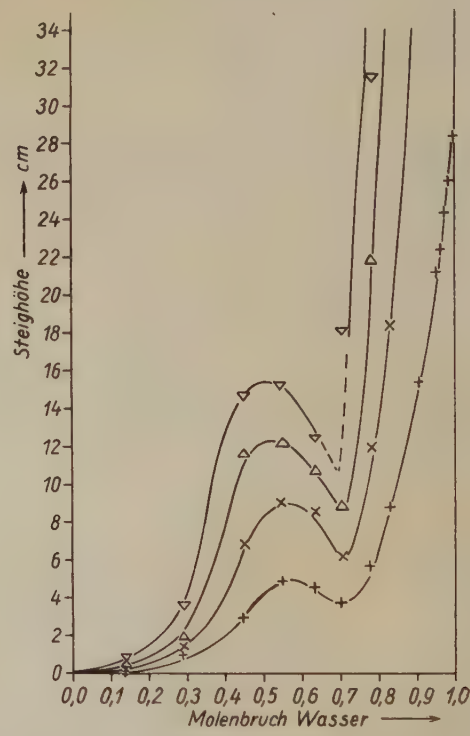


Abb. 2. Elektroosmotische Anstiege bei Dioxan-Wasser-Gemischen (in Abhängigkeit vom Molenbruch bei verschiedenen Spannungen)

Während nun an anderen untersuchten binären Gemischen, wie etwa an Benzol-Aceton, Methylacetat-Aceton, Benzol-Methylacetat oder Dioxan-Formamid[2]), ein sich über den ganzen Mischungsbereich erstreckender monotoner Anstieg zu dem Endwert der elektroosmotisch wirksameren (oben jeweils an zwei-

[1]) Bischoff, E., Nova Acta Leopoldina **1956**.

[2]) Beim System Dioxan-Formamid konnte wegen der Größe des Effektes (Steighöhen über 50 cm) und wegen der auch bald einsetzenden Störungen durch Elektrolyse nur bis zu 50 Volumenprozent Formamid gemessen werden.

ter Stelle genannten) reinen Flüssigkeit hin zu beobachten ist, wird der Anstieg bei dem Gemisch Dioxan–Wasser bei einem Wasseranteil von 18–23 Volumprozenten von einem ausgeprägten Maximum unterbrochen. Die

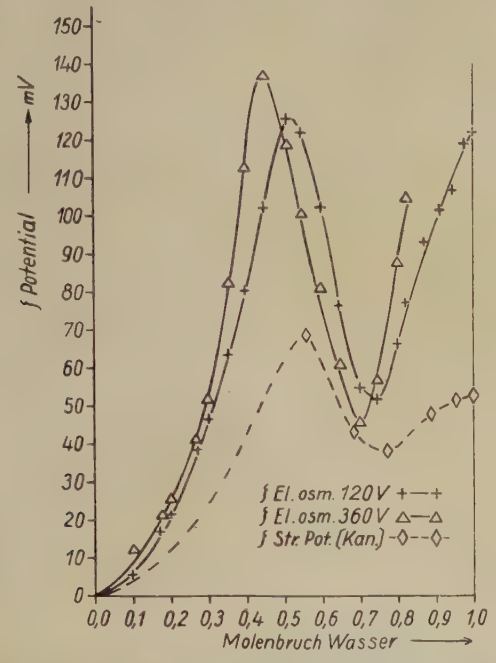


Abb. 3. ζ-Potentiale von Dioxan-Wasser-Gemischen gegen Glas (aus Messungen der Elektroosmose und der Strömungsströme)

Aufnahme einer solchen, bei einer Spannung von 120 Volt[3]) gewonnenen Meßreihe gibt Abb. 1 wieder. Der Effekt wurde mit anderen Fritten und bei anderen Spannungen reproduziert. Elektrolyseerscheinungen, die Grund einer Verfälschung sein könnten, machten sich in allen Fällen erst jenseits des Maximums bemerkbar.

Trägt man die Messungen gegen den Molenbruch auf, so liegt das Maximum bei allen Spannungen, wie Abb. 2 zeigt, ziemlich genau beim Molenbruch 0,5, also bei einem Verhältnis der Mischungspartner, bei dem auf ein Dioxanmolekül je ein Wassermolekül kommt. Nachträgliches Literaturstudium ließ uns bemerken, daß aus Messungen von Kanamaru und Mitarbeitern[4]), die leider nur von 20 zu 20 Volumenprozenten fortschreitend maßen, auf ein Maximum auch der Strömungspotentiale bei dem gleichen Mischungsverhältnis geschlossen werden muß.

Die aus den in Abb. 2 wiedergegebenen elektroosmotischen Steighöhen zu berechnenden Grenzschicht- oder ζ-Potentiale sind für die Beobachtungsspannungen von 120 Volt in Tab. 1 und für 120 und 360 Volt in Abb. 3 wiedergegeben. Sie lassen das an den Steighöhen direkt beobachtete Maximum noch deutlicher hervortreten. Die aus Kanamarus Messungen der Strömungsströme berechneten ζ-Potentiale (Abb. 3) stimmen mit den unseren hinreichend überein. Daß das Maximum aus diesen Messungen nicht eindeutiger bestimmbar ist, liegt daran, daß die erste von ihm untersuchte Konzentration von 20 Volumenprozent Wasser bereits dem molaren Verhältnis 1 : 1 entspricht.

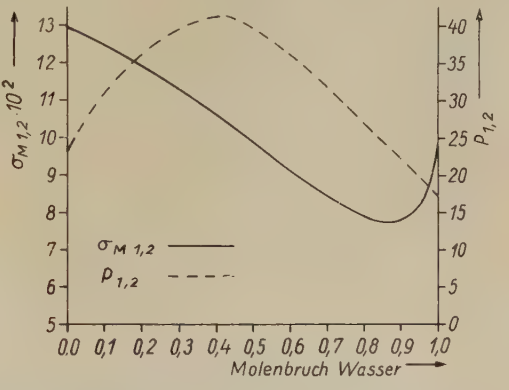


Abb. 4. Molpolarisation ($P_{1,2}$) des Wassers in Dioxan und molare Oberflächenspannung ($\sigma_{M\,1,2}$) von Dioxan-Wasser-Gemischen

Tabelle 1[5])
Binäres Gemisch Dioxan-Wasser

Molenbruch Wasser	ε_{20}	ϱ_{20}	Elektro-osm. Anstieg	ζ-Potential in mV bei 120 V
0,000	2,2	1,033	0,0	0
0,100	3,1	1,032	$0,0_5$	$5,_5$
0,176	4,0	$1,033_5$	0,2	$14,_5$
0,200	4,3	1,034	$0,2_5$	21
0,271	5,5	$1,034_5$	0,6	39
0,300	6,0	1,035	0,8	$47,_5$
0,350	7,2	$1,035_5$	1,3	64
0,400	8,5	1,036	2,0	81
0,450	10,0	1,037	$3,0_5$	103
0,509	12,2	1,038	4,5	127
0,550	14,0	1,039	5,0	123
0,600	16,7	1,040	5,0	103
0,651	19,7	1,041	4,4	77
0,700	23,3	1,041	3,7	$55,_5$
0,752	28,1	1,041	$4,2_5$	52
0,800	33,4	$1,039_5$	$6,4_5$	$66,_5$
0,825	36,9	1,038	8,3	$77,_5$
0,877	46,0	1,034	12,3	$93,_5$
0,917	54,8	1,028	16,2	102
0,949	63,5	1,020	19,9	108
0,986	72,0	1,005	25,2	120
1,000	80,4	0,998	28,5	122

[3]) Entsprechend etwa 600 Volt/cm.

[4]) Kanamaru, K., T. Takada und K. Aikawa, Kolloid-Z. **83**, 288 (1938).

[5]) Die angegebenen Anstiege sind auf Wassersäule normiert; ε_{20} = DK bei 20° C; ϱ_{20} = Dichte bei 20° C.

Das Auftreten des Maximums, d. h. die vorübergehende Unterbrechung des monotonen Anstieges, wie er etwa durchgängig für die ζ-Potentiale des Gemisches Benzol-Aceton gefunden wird, läßt auf eine offenbar nach stöchiometrischen Verhältnissen bestimmte Änderung der inneren Struktur des Gemisches Dioxan–Wasser schließen. Es ist bemerkenswert, daß Anzeichen einer solchen Änderung auch aus der Konzentrationsab-

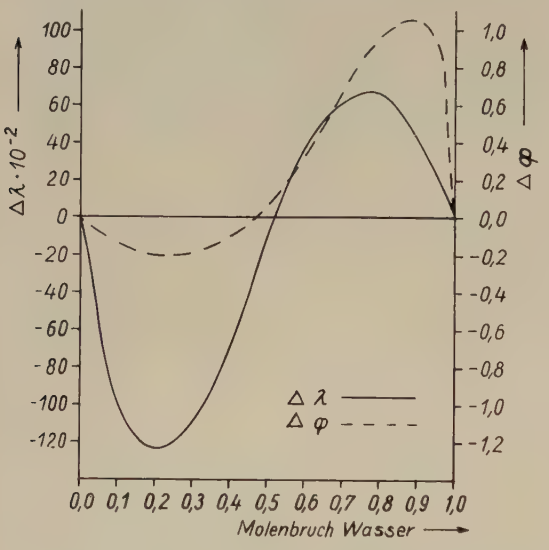


Abb. 5. Abweichung der Verdampfungswärme (λ) und der Stefanschen Zahl (φ) von der Mischungsregel

hängigkeit der Molpolarisation (s. Abb. 4) und aus Abweichungen der Verdampfungswärmen und der Stefanschen Zahl von der Mischungsregel (s. Abb. 5) erschlossen werden müssen, während die molare freie Oberflächenenergie (s. Abb. 4) eine Anomalie bei einem Molenbruch von 0,9, nicht aber diejenige bei einem solchen von 0,5 erkennen läßt[6]).

[6]) Die Molpolarisationen wurden aus neueren Messungen von F. E. Critchfield, J. A. Gibson und J. L. Hall, J. Amer. Chem. Soc. **75**, 1991 (1953) berechnet, die Verdampfungswärmen nach K. Merkel, Nova Acta Leopoldina **9**, 243 (1940), die Stefanschen Zahlen und die molare Oberflächenarbeit nach H. Klapproth, Nova Acta Leopoldina **9**, 305 (1940) und R. Grafe, ebenda **12**, 141 (1942) wiedergegeben.

Da auch die Sedimentation von Pulvern durch die Grenzschichtpotentiale maßgebend bestimmt sein dürfte, wurden in Verfolgung des gefundenen Effektes die Sedimentvolumina verschiedener Pulver ($CaCO_3$, $BaCO_3$, Cr_2O_3 und $PbCrO_4$, Korngrößen 0 bis 0,1 mm) in Wasser–Dioxan-Gemischen untersucht. Die sonst an diesen Pulvern allgemein beobachtete[7]) Erniedrigung des Sedimentvolumens durch Zusatz polarer Stoffe zu unpolaren Flüssigkeiten blieb beim Zusatz von Wasser zu Dioxan völlig aus, ja die Sedimentvolumina wurden durch steigenden Zusatz von Wasser zunächst erhöht[8]). Dies deutet auf eine Blockierung der polaren Wassermoleküle durch Assoziation mit Dioxan: das Gemisch verhält sich noch stärker unpolar als das reine Dioxan. Noch auffallender aber im Sinne eines Zusammenhangs mit den obigen Berechnungen der ζ-Potentiale spricht die Beobachtung, daß die über den Sedimenten stehende Flüssigkeit von Molenbruch Null für Wasser ausgehend völlig klar ist und bleibt, bis beim Molenbruch 0,55 ein scharfer Umschlag des Verhaltens dahingehend einsetzt, daß von hier ab die überstehende Flüssigkeit im Sinne einer stabilen Suspension trübe bleibt. Zusatz von Elektrolyten bringt auch hier die Trübung zum Verschwinden.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds für Chemie danken wir für die Bereitstellung von Mitteln.

Zusammenfassung

Der Verlauf des elektroosmotisch gemessenen Potentials der Grenzschicht zwischen Glas und Dioxan-Wasser-Gemischen unterscheidet sich charakteristisch von dem anderer Flüssigkeitsgemische. Es bestehen Zusammenhänge mit der Polarisation, der Verdampfungswärme etc. Auf die angenommene Änderung der inneren Struktur der Dioxan-Wasser-Gemische weist auch das Verhalten der Sediment-Volumina und die Stabilität der sich über den Sedimenten ausbildenden Suspensionen hin.

[7]) Wolf, K. L. und R. Kurtz, Angew. Chem. **66**, 739 (1954); Farbe und Lack **60**, 483 und 528 (1954). Siehe ferner die Untersuchungen von Verwey über Suspensionen und Elektroosmose, Rec. Trav. Chim. **60**, 625 (1941).

[8]) Wolf, K. L., Dtsch. Farbenz. **1955**, H. 10, 377.

Aus dem Institut für landwirtschaftliches Versuchs- und Untersuchungswesen Leipzig, der Deutschen Akademie der Landwirtschaftswissenschaften zu Berlin und dem Physikal.-chem. Institut der Universität Leipzig

Beobachtungen über den Einfluß atmosphärischer Vorgänge auf die Schutzkolloidreaktion von Agarsolen mit Kongorubin

Von Susanne Markert und G. Langhammer

Mit 4 Abbildungen

(Eingegangen am 19. März 1956)

Spontan auftretende Flockungen bei viskosimetrischen Messungen an Agarsolen bei früheren Versuchen gaben Anlaß zu dieser Untersuchungsreihe (1). Es wurden in der Zeit vom 7. 9.–15. 12. 55 täglich zur gleichen Stunde in 20facher Wiederholung Schutzkolloidreaktionen an Agarsolen mit Kongorubin durchgeführt. Die Agarsole wurden nebeneinander hergestellt, je 2 Anteile mit 2 verschiedenen $CaCl_2$-Konzentrationen versetzt und nach 24stündigem Stehen im Thermostaten Kongorubin zugegeben. Die in den angewandten Konzentrationen nach 30 min erhaltenen Farbtöne liegen im Umschlaggebiet des Kongorubins und wurden im Stufenphotometer als Quotient der Durchlässigkeit der Filter $\frac{S\,61}{S\,45}$ gegen ungefärbtes Agarsol ermittelt. Da für jedes der 20 Sole die Farbtonwerte in dreifacher Wiederholung abgelesen wurden, liegen jedem täglichen Mittel 60 Messungen zugrunde; die Parallele der zweiten $CaCl_2$-Konzentration (60 Messungen) gibt eine zusätzliche Kontrolle.

Die angewandten Konzentrationsverhältnisse waren: Zu 20 mal je 50 ml 0,15%igem Agarsol wurden je 20 ml einer $CaCl_2$-Lösung von 4,0 bzw. 4,5 mval pipettiert. Je 25 ml dieser 40 Agar-Elektrolytlösungen kamen in Reagensröhrchen verschlossen 24 Std. bei 25° in den Thermostaten. (Der mit Aluminiumblech ausgeschlagene Thermostat stand während der Versuchsdauer im Kellerraum eines dreistöckigen Gebäudes.) Zur Durchführung der Schutzkolloidreaktionen wurden 1 ml einer 0,1%igen Kongorubinlösung (täglich frisch hergestellt und vor Verwendung 24 Std. im Thermostaten verwahrt) zu den Agar-Elektrolytlösungen gegeben (in 3-Minuten-Abstand) und nach 30 min photometriert wie oben angeführt.

Der Farbtonwert ist bei gleichen Versuchsbedingungen im wesentlichen vom Dispersitätsgrad des Systems Agarsol + $CaCl_2$-Lösung + Kongorubin abhängig und tendiert um so mehr nach blau, je geringer die Schutzwirkung mit abnehmender Dispersität ist. Es zeigte sich, daß bei Zusatz geeigneter Elektrolytkonzentrationen das Agar-Kongorubinsol sehr labil ist und empfindlich auf exogene Störungen reagiert, die unabhängig von der Konstanz der experimentellen Bedingungen auftreten können. Während die mittlere Streuung der innerhalb des gleichen Tages angesetzten Wiederholungen nach einiger Übung auf etwa 6% der Werte gehalten werden konnte, waren die Abweichungen der Mittel zweier verschiedener Tage zuweilen sehr beträchtlich und erreichten an manchen Tagen 150%, bezogen auf den Durchschnitt aller Messungen. Der mittlere Fehler des Durchschnitts ist daher weit größer (= 30%) als die mittlere tägliche Streuung (= 6%). Als Tage mit gesicherten Minima bzw. Maxima der Werte wurden solche Tage angesehen, deren Abweichungen der Tagesmittel über diesen mittleren Fehler des Durchschnittes hinausgingen. Es zeigte sich dabei ein wiederholtes Zusammentreffen mit definierten geophysikalischen Ereignissen.

Die Meßergebnisse der Schutzkolloidreaktionen sind in Abb. 1 dargestellt. Die Abszisse gibt das Datum des Ansetzens der Agarsole an, während an der Ordinate die Farbtonwerte der Schutzkolloidreaktionen angetragen sind, und zwar im logarithmischen Maßstab. Die obere Kurve bezieht sich auf die niedrigere $CaCl_2$-Konzentration, die tägliche Streubreite ist durch senkrechte Striche gekennzeichnet.

Es konnte im einzelnen folgendes ermittelt werden:

a) Die Schutzkolloidreaktion ist offenbar zeitlichen Veränderungen unterworfen. Es wurde in den Monaten September bis Dezember ein deutlicher Abfall der Werte beobachtet. So betrug der Durchschnitt der Tagesmittel des Abschnittes

vom 7. 9.–15. 10. = 2,05 bzw. 1,35
„ 16. 10.–22. 11. = 1,30 „ 1,00
„ 23. 11.–15. 12. = 1,00 „ 0,80

Dieser Befund weist auf einen möglichen Zusammenhang mit den Jahresgängen mancher geophysikalischer Daten hin. Die verbindende Linie der Abb. 1 kreuzt die gleitenden wahrscheinlichen Tagesmittel.

b) Ein Korrelationsvergleich zwischen der Höhe der 500 mb-Druckfläche (vgl. Abb. 2)

und den gefundenen Farbtonwerten des entsprechenden Tages ergab den Korrelationskoeffizienten $r = 0{,}608$, wenn man die Meßwerte sämtlicher Tage in die Beurteilung einbezieht. Werden lediglich die Minima der beiden Variablen verglichen, so ergibt sich eine höhere Übereinstimmung: $r = 0{,}69$ bzw. nach T-Verfahren von Schellings $T = 6{,}47$.

Auch aus dem Vergleich des Kurvenverlaufs in Abb. 1 und 2 geht hervor, daß eine auffällige Erniedrigung der Schutzwirkung an Tagen mit einer tief gelegenen 500 mb-Druckfläche beobachtet werden konnte. Es sind dies Tage mit arktischen Höhentrögen. Es ist anzunehmen, daß elektromagnetische Wellen als mitbestimmende Faktoren der festgestell-

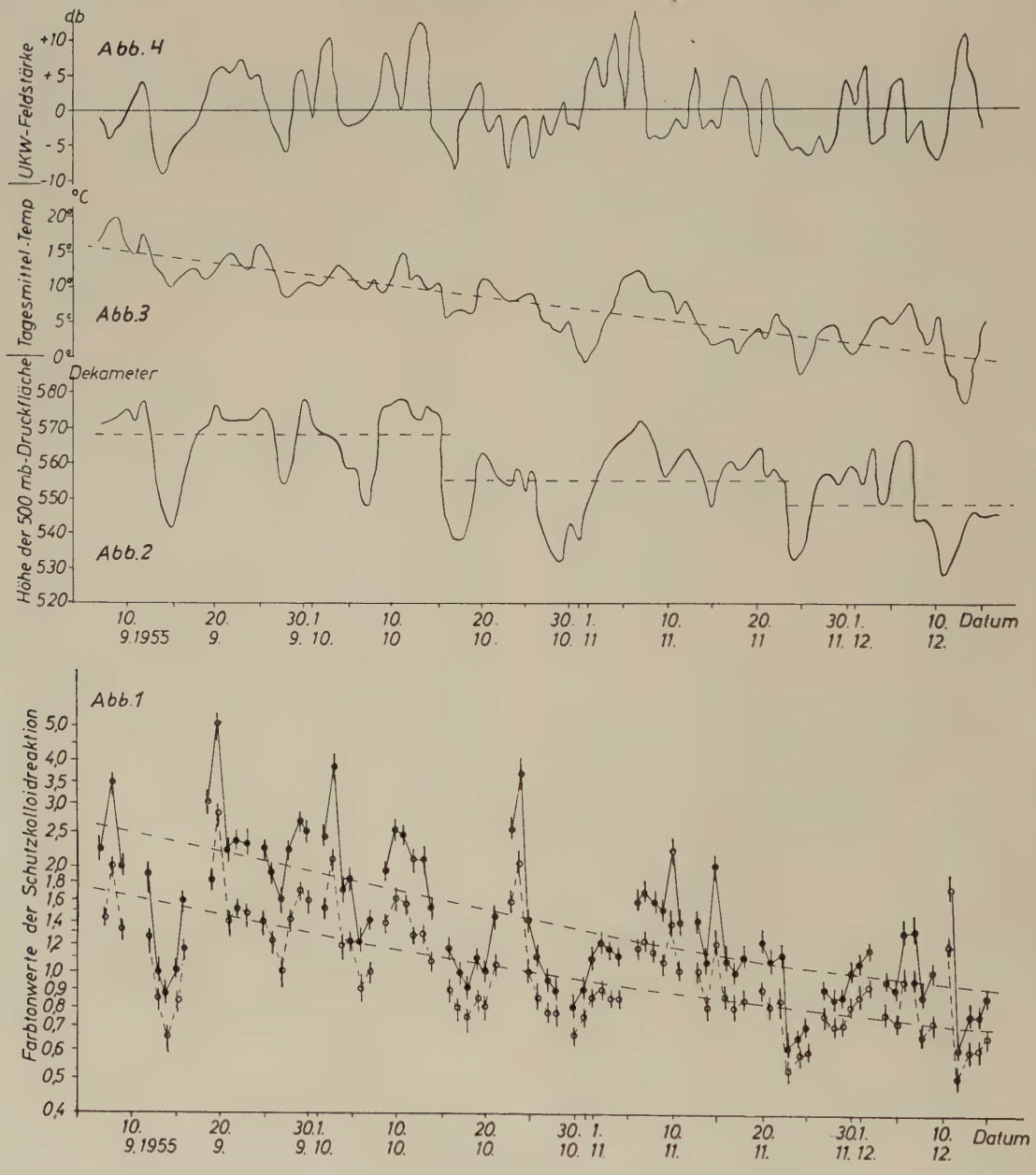


Abb. 1 bis 4. Abszisse: Datum des Ansetzens der Agarsole.
Abb. 1. Ordinate: Farbtonwerte der Schutzkolloidreaktionen im log. Maßstab.
Abb. 2. Ordinate: Höhe der 500 mb-Druckfläche in Dekameter, absol. Topographie (n. örtl. Wetterkarten).
Abb. 3. Ordinate: Luftmitteltemperaturen (n. örtl. Wetterkarten).
Abb. 4. Ordinate: Empfangsfeldstärke von UKW-Sendern Gruppe SW in Dezibel (nach Observat. Kühlungsborn)

ten kolloidchemischen Veränderungen anzusehen sind. Diese entstehen bei großen Temperaturdifferenzen zwischen den Luftmassen (Inversionen) in der Folge von Entladungen, insbesondere in Verbindung mit Kaltfronten.

c) Der Verlauf der Kurve der Luftmitteltemperaturen (vgl. Abb. 3) zeigt ebenfalls in den Minima eine große Ähnlichkeit mit dem Kurvenverlauf der Schutzkolloidreaktion. Die Temperaturminima treten jedoch zuweilen erst einige Tage später in Erscheinung; das kann als Beweis dafür gewertet werden, daß nicht Temperaturschwankungen als Ursache der Veränderungen der Schutzwirkung in Frage kommen. Außerdem sei ausdrücklich vermerkt, daß die Temperatur im Meßraum während der Messungen täglich gleichbleibend gehalten wurde (20° ± 1° C).

d) Ein Vergleich der Empfangsfeldstärke von UKW-Sendern der Gruppe Südwest, gemessen im Observatorium Kühlungsborn (2) (vgl. Abb. 4) mit den Abweichungen vom Tagesmittel der Farbtonwerte ergab den Korrelationskoeffizienten $r = 0{,}40$. Es besteht also lediglich eine sehr lockere Korrelation, die jedoch wahrscheinlich durch die relativ große Entfernung (etwa 400 km) zwischen dem Ort der UKW-Feldstärke-Messung (Kühlungsborn) und dem der Kolloidreaktionen (Leipzig) beeinflußt wurde.

e) Zu den geophysikalischen Meßdaten der Hochatmosphäre sowie der erdmagnetischen Aktivität konnte keine gesicherte Beziehung festgestellt werden. Es ist jedoch nicht völlig auszuschließen, daß auch extraterrestrische elektromagnetische Wellen einen gewissen Einfluß auf die Schutzkolloidreaktion ausüben könnten. Die Versuchsreihe war zu kurz, um darüber etwas aussagen zu können.

f) Sehr wahrscheinlich ist dagegen, daß keine Zusammenhänge zwischen der Intensität der kosmischen Strahlung und der Schutzkolloidreaktion bestehen.

g) Bemerkenswert ist das Auftreten von 6 sehr markanten Maximalwerten während der Versuchsreihe. Diese traten in einem unregelmäßigen Rhythmus auf, und zwar am 20. 9., 3. 10., 24. 10., 10. 11., 15. 11. und 11. 12. 55. Ein Vergleich mit den Sonneneruptionseffekten, die aus den verschiedenen Frequenzbereichen vom Observatorium Kühlungsborn erfaßt wurden, zeigte, daß diese Kurvengipfel häufig in der Nähe von Sonneneruptionen liegen, während bei dem Maximum am 3. 10. ein Ionosphärensturm vorangegangen war. In diesem Zusammenhang ist die Tatsache zu vermerken, daß auf ein festgestelltes Maximum nach 27–30 Tagen in jedem Falle ein Minimum der Schutzkolloidreaktion folgte. Das ist aus Abb. 1 klar ersichtlich. Wegen der Korrelation mit den arktischen Höhentrögen dürfte diese Beobachtung für die Wetterprognose von Interesse sein.

Wir sind uns darüber klar, daß die Ergebnisse einer Meßreihe über einen so kurzen Zeitabschnitt nicht genügen, um eindeutige Aussagen über die Natur der kolloidchemisch wirksamen meteorologischen Faktoren machen zu können. Dazu sind jahrelange Beobachtungen nötig. Die Befunde stehen jedoch in so deutlicher Übereinstimmung mit den in letzter Zeit mitgeteilten Ergebnissen von R. Neuwirth u. K. Hummel (3) sowie G. Piccardi (4) über Zusammenhänge zwischen atmosphärischen und kosmischen Prozessen und physikalisch-chemischen Reaktionen, daß ein kurzer Bericht vor Aufnahme einer längeren Meßreihe gerechtfertigt erscheint.

Aus den Untersuchungsbefunden kann zumindest soviel entnommen werden, daß atmosphärische Erscheinungen nicht zu vernachlässigende Faktoren bei kolloidchemischen Arbeiten sind. Auch eine Wirksamkeit auf physiologische Vorgänge liegt im Bereich des Möglichen, da vom Zustand der Plasmakolloide Richtung und Intensität der zellphysiologischen Prozesse abhängen. Die geophysikalische Beeinflussung der Plasmakolloide wird jedoch überdeckt von einer Unmenge anderer Faktoren, die gleichfalls die Zellkolloide beeinflussen, wie z. B. das Ionenmilieu und der Wassergehalt u. a. Da jedoch auch an kolloiden Systemen in vitro meßbare Veränderungen durch meteorologische Einflüsse auftreten, erscheinen solche Beobachtungen für Studien auf dem Gebiete der Bioklimatologie beachtenswert.

Zusammenfassung

Als Beitrag zum umstrittenen Problem des Einflusses atmosphärischer Vorgänge auf kolloidchemische Reaktionen wurden während 100 Tagen je 120 Messungen von Schutzkolloidreaktionen an Agarsolen plus $CaCl_2$-Zusatz mit Kongorubin durchgeführt. Es ergab sich, daß dieses System im Umschlaggebiet des Kongorubin sehr labil ist, so daß auch geringfügige Außeneinflüsse auf die Dispersitätsverhältnisse registriert werden konnten, die nicht in der Konstanz der experimentellen Bedingungen begründet waren. Durch präzise Arbeitsmethodik und die gleichmäßigen Ergebnisse der Parallelen eines Tages mit einer nur 6%igen mittleren Streuung konnten methodische Fehler der Handhabung als ausgeschaltet und die festgestellten geophysikalischen Einwirkungen als gesichert gelten. Es zeigte sich ein wiederholtes Zusammentreffen der überzufälligen Minima bzw. Maxima der Schutzkolloidreaktion mit definierten geophysikalischen Ereignissen (vgl. Abb. 1–4).

Als überzufällig wurden die Tagesmittel betrachtet, deren Werte über die mittlere Streuung des Durchschnittes der gesamten Meßreihe nach oben oder unten abwich. Die Minima könnten mit den bei Kaltfronten auftretenden elektromagnetischen Wellen und die Maxima mit solaren Eruptionen in Zusammenhang gebracht werden. Die Befunde stehen in Übereinstimmung mit den Ergebnissen von R. Neuwirth u. K. Hummel, sowie G. Piccardi.

Trotz der Kürze der Versuchsdauer kann aus den Ergebnissen zumindest entnommen werden, daß bei kolloid-chemischen Arbeiten mit labilen Systemen als mögliche Fehlerquellen mit in Betracht gezogen werden sollte, daß atmosphärische Erscheinungen, sowie solare Vorgänge Faktoren sein können, welche die Meßergebnisse beeinflussen. Es ist beabsichtigt, die Versuche später nochmals aufzunehmen.

Schrifttum

1) Markert, S., Untersuchungen über den Einfluß von Elektrolyten auf die Viskosität von pflanzlichen Solen, Protoplasma **45**, 37, 1955.

2) Meteorol. u. hydrol. Dienst DDR, Hefte Sept. bis Dez. **1955**.

3) Neuwirth, R. und K. Hummel, Arch. Meteorol., B. **5**, 388 (1954).

4) Piccardi, G., Arch. Meteorol. B. **6**, 486 (1955).

Wissenschaftliche Kurzberichte

Kurz-Mitteilungen sichern rasch ***die Priorität.*** *Die Verantwortung für den Inhalt trägt der Autor. Erscheinungstermin ca. innerhalb 2–6 Wochen nach Einreichung. Umfang der* ***deutlich*** *(Formeln!) geschriebenen Manuskripte bis zu 2 Maschinenseiten, Abbildungen vermeiden. Sonst klischierfähige Zeichnungen mit Beschriftung in weichem Blei. Sonderdruckfreiexemplare wie bei Originalarbeiten. Manuskripte an: Prof.* ***F. H. Müller,*** *Marburg/L., Calvinstraße 14.*

Herausgeber und Verlag

From the Dept. of Colloid Science, University of Cambridge und Cavendish Laboratory, University of Cambridge (England)

An Electron Microscope Examination of Silver and Silver Iodide Sols of Small Particle Size

Von R. H. Ottewill und R. W. Horne

With 2 Micrographs

(Received September 14, 1956)

Although silver and silver iodide, which form typically hydrophobic sols have been extensively investigated in the field of colloid chemistry little research has been devoted to their examination in the electron microscope. Of the numerous hydrophobic sols which are available, only gold sols have received any considerable attention by this method, primarily as standards of resolution, in the 30–50 Å region. In connexion with other physico-chemical work silver and silver iodide sols of small particle size have been examined using a Siemens-Elmiskop UM 100 electron microscope, which has a potential resolving power of 6–10 Å. Numerous small particles having diameters of 10–25 Å were found to be present, and particles of the order of 6–10 Å have been detected. Since the resolution of such small particles is of considerable interest in the fields of electron microscopy and colloid science, and probably constitutes the first resolution of particles in the order of atomic dimensions, it is thought worth while to submit a preliminary report at this stage, although a more extensive investigation is in progress.

The sols were used at concentrations of ca. 0.3 millimolar for deposition on the electron microscope grids. They were always freshly prepared in order that aging phenomena, a process which includes possible changes in the form and in the size of the particles owing to recrystallisation or slow flocculation, should not become important.

Examination of these preparations in the electron microscope at high instrumental magnifications (x40,000 – x80,000) revealed the presence of a large range of particle size from 180 Å diameter down to the region below 10 Å. Only particles which were clearly resolved from the background structure were measured, although there is evidence that even smaller particles are present ranging from 6–10 Å. A serious limiting factor in determining the size and shape of particles below 10 Å is the presence of background effects due to the build up of contamination and optical effects caused by focussing. Since the same particles could be reproduced by photographing identical areas on separate plates, there seems no doubt that the particles detected in the region < 10 Å are real and not due to artefacts, contamination or electron optical effects.

The shapes of the particles appear to take many different forms. However, when considering the shape factor it must be recalled that a particle of side b will only be clearly defined if $b > \delta$, where δ is the resolution of the electron microscope (1). Hexagonal particles are clearly visible in the 50 Å region, whilst the larger particles (ca. 125 Å) appear to be either approximately spherical or have irregular shapes.

The formation of a colloidal particle is almost certainly that of rapid growth from a nucleus, the latter consisting of only a few atoms, and it is possible that the state observed here is that of a large number of small nuclei which may eventually grow to larger particles. It is of interest to determine whether such particles disappear during the aging process or to some extent remain in "equilibrium" with the larger particles. The irregularity of many of the particles may to some extent be attributed to the angle at which the particle is resting on the supporting film and, or alternatively, to irregular growth during formation.

The relationship between the true crystal structure and the form of particles observed in the electron microscope is not easy to interpret because of the "shadowing" effect which occurs. However, it is of interest that J. J. Trillat and A. Laloeuf (2), in an electron diffraction study of silver iodide smokes, found that the

particles present existed in both hexagonal and cubic crystal forms. The unit cell of the hexagonal form had the dimensions of $c = 7.94$ Å, $a = 4.59$ Å and the unit cell of the cubic form had $a = 6.47$ Å.

It thus appears possible that colloidal silver iodide exists in both crystal forms, a fact which is being further

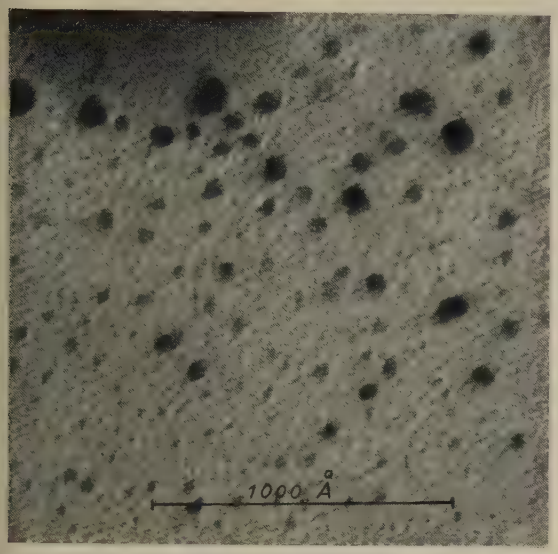


Fig. 1. Electron Micrograph of Silver Iodide Sol. (Instrumental Magnification x80,000).

investigated by micro-diffraction techniques where it is possible to select areas down to 0.2 μ diameter.

The presence of very small particles in the sol shows clearly the fact that colloidal particles may exist in size almost down to the range of atomic dimensions, and indicates that there is no strict boundary between atomic and colloidal particles. The distribution of particles of very small size also appears to extend much further than had been recognised hitherto using electron microscopes with a resolution of the order of 30 Å. The presence of very small colloidal particles has been observed in both silver and silver iodide sols, which suggests that the dense scattering material observed in the silver iodide sols is probably silver.

The mean diameter of the particles in a colloidal solution is an important factor and its accurate evaluation is essential for correlation between experiment and theory. The presence of such a magnitude of small particles may mean that hitherto, where the electron microscope has been used for the evaluation of size, the mean distribution has been too high because the smaller particles have been unresolved. It would be of great interest to obtain a monodisperse sol of such small particles (25 Å) since this would allow a clearer picture to be obtained of the correlation between particle size as obtained by the electron microscope and by other physical methods. Such a sol would also enable many colloidal phenomena to be investigated with sols having a hgher degree of monodispersity than have hitherto bieen employed. Moreover, the theory of Verwey and

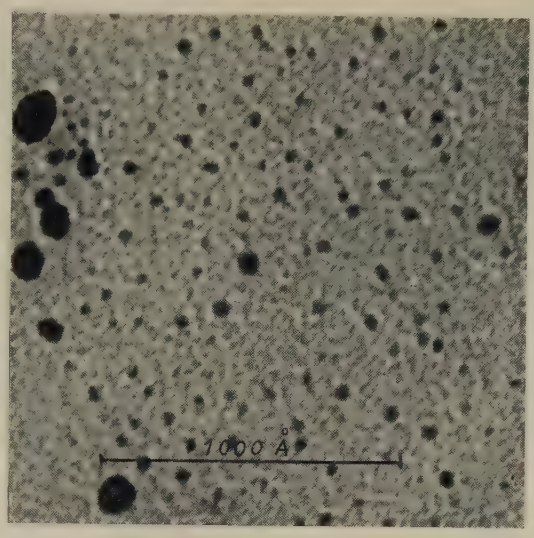


Fig. 2. Electron Micrograph of Silver Sol. (Instrumental Magnification x40,000).

Overbeek (3) predicts that small particles of diameter of the order of 20 Å should have a very low stability since they would require very high electric potentials (ψ_0) and have low absolute values of repulsive potential energy; the latter is directly proportional to the particle radius. The fact that particles of this size have been shown to exist in such profusion in the present work does indicate, however, that the preparation of very small colloid particles in a stable form is by no means impossible.

This work was carried out with the assistance of a grant from the Agricultural Research Council to whom we are indebted. We also wish to thank Dr. V. E. Cosslett for several valuable discussions.

References

1) Borries, B. v. and A. G. Kausche, Kolloid-Z. **90**, 132 (1940).

2) Trillat, J. J. and A. Laloeuf, J. chim. phys. **46**, 168 (1949).

3) Verwey, E. J. W. and J. Th. G. Overbeek, Theory of the Stability of Lyophobic Colloids p. 170 (Amsterdam, 1948).

Aus dem Zentral Laboratorium TNO, Delft (Holland)

Über die Auslösung des Bruchvorganges in sphärolithischen Hochpolymeren

Von J. Leeuwerik

Mit 4 Abbildungen

(Eingegangen am 27. August 1956)

Das morphologische Bild von Bruchflächen vieler Stoffe deutet auf die Existenz einer Mikrostruktur. Der Bruchvorgang wird nämlich an zahlreichen Stellen zugleich oder nacheinander ausgelöst (1), (2), und die von diesen Kerbstellen ausgehenden Bruchfronten schneiden einander in hyperbolischen Bruchfiguren, die auf den Bruchflächen zu erkennen sind. Diese Bruchfiguren konnte man bei amorphen Stoffen wie Glas (2), Poly-

methacrylsäuremethylester (1), (2), (3), Zelluloseazetat (3), (4) und Polystyrol (5) aber auch bei polykristallinen Metallen wie Stahl (3), (4), Kupfer (4) und PbSn-Legierungen (4) nachweisen. Dieser Liste von Stoffen können wir sphärolithisches Polyamid (Nylon) hinzufügen, an dessen Bruchflächen wir hyperbolische Bruchfiguren im Phasenkontrastmikroskop photographieren konnten (Abb. 1).

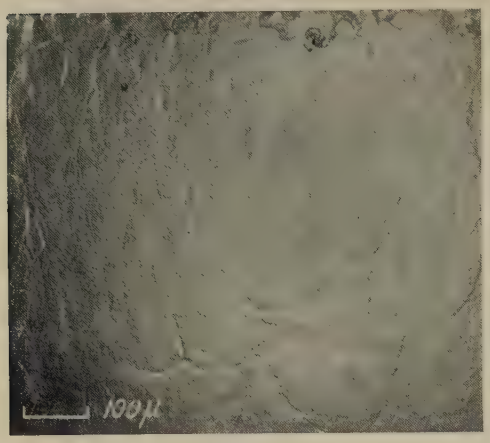


Abb. 1 Abb. 2

Abb. 1. Ausschnitt aus dem Hyperbelfeld der Biegebruchfläche eines sphärolithischen Nylonstabes, dessen Strukturbild in Abb. 2 gezeigt wird. Hauptrichtung der Bruchausbreitung von unten nach oben. — Mikr. Leitz Ortholux (Phasenkontrast, Durchlicht) Hellfeld, Obj. 10x.

Abb. 2. Strukturbild eines Dünnschnittes aus dem Stab, dessen Bruchbild in Abb. 1 gezeigt wird. — Mikr. Leitz Ortholux (Phasenkontrast, Durchlicht), zwischen gekreuzten Polarisatoren, Obj. 10x.

Abb. 2 zeigt mit derselben Vergrößerung das Strukturbild eines Dünnschnittes aus demselben Nylonstab. Man erkennt die Sphärolithe als feine Körner, deren Größe einige Mikrons beträgt. Ein Vergleich mit Abb. 1 zeigt, daß das Auslösungsgebiet jeder Bruchfront in Größe ungefähr vergleichbar ist mit einem Sphärolith

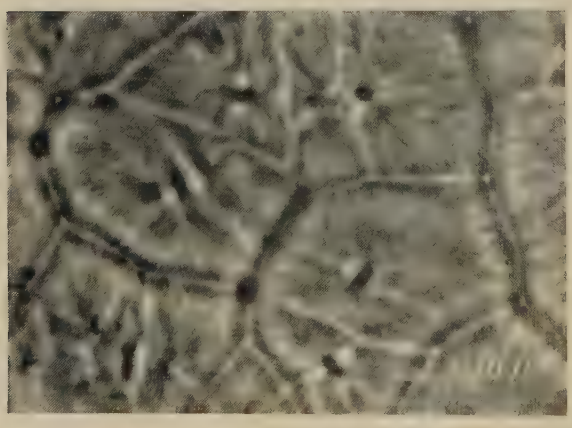


Abb. 3. Strukturbild eines dünnen Nylonfilmes aus großen Sphärolithen. Man beachte die Sphärolithkeime und -grenzen. Filmdicke einige Mikrons. — Mikr. Leitz Ortholux (Phasenkontrast, Durchlicht) Hellfeld, Ölimmersion, Obj. 90x.

und daß die Bruchfronten sich über viele Sphärolithe hin ausgebreitet haben.

Aus Strukturuntersuchungen an Filmen sphärolithischer Hochpolymerer ist bekannt (6), daß das Wachstum der Sphärolithe kugelförmig von gewissen Zentren aus stattfindet. Diese Kristallisationskeime absorbieren Licht- oder Elektronenstrahlen am stärksten

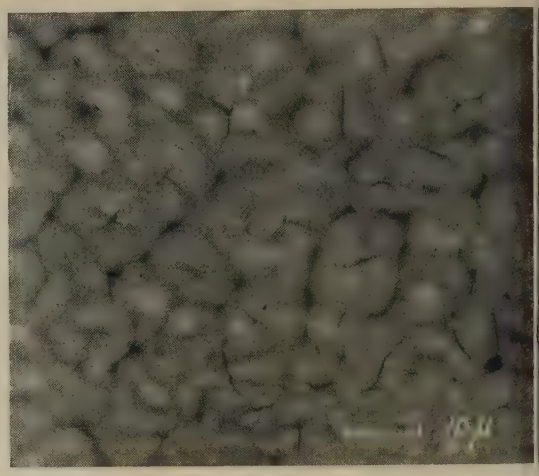


Abb. 4. Schrumpfrisse in einem Teflonfilm aus großen Sphärolithen. — Mikr. wie bei Abb. 3.

und sind bei Durchstrahlung als dunkle Zentren innerhalb der Sphärolithe sichtbar. Abb. 3 zeigt dies bei Nylon; elektronenmikroskopische Aufnahmen von dünnen Polythenfilmen zeigen ein gleichartiges Bild (7).

Um zu untersuchen, welche Rolle diese Kristallisationskeime bei der Auslösung des Bruchvorganges spielen, haben wir Schrumpfrisse in dünnen Teflonfilmen untersucht. Wegen des hohen Schmelzpunktes von Teflon ist während der Abkühlung eines mikroskopischen Präparates der Temperaturgradient in ruhiger Luft groß genug, um Schrumpfrisse hervorzubringen. Abb. 4 zeigt, daß diese Risse innerhalb der Sphärolithe zu sehen sind. Die Sphärolithkeime liegen etwa in der Mitte der Risse, und die Risse durchschneiden die Sphärolithgrenzen nicht. Hieraus schließen wir, daß die Rißbildung von den Kristallisationskeimen ausgegangen ist.

Die Ausbreitung dieser Risse wird anscheinend an den Sphärolithgrenzen weitgehend blockiert. Da die Gefährlichkeit eines Risses im allgemeinen mit seiner Länge wächst, wird es verständlich, warum feinkörniges Material eine größere Stärke besitzt als grobkörniges. Letzteres wurde bei Struktur- und Stärkeuntersuchungen an Nylon gefunden (8), (9).

Schrifttum

1) Smekal, A., Glastechn. Ber. **23**, 57 (1950).
2) George, W., Ind. Eng. Chem. **44**, 1328 (1952).
3) Kies, J. A., A. M. Sullivan und G. R. Irwin, J. Appl. Phys. **21**, 716 (1950).
4) Irwin, G. R. und J. A. Kies, The Welding Research Suppl. **31**, 95 S. (Febr. 1952).
5) Regel, V. R., J. Techn. Phys. U.S.S.R. **21**, 28 (1951).
6) Schuur, G., Mededeling no. 276, Rubber-Stichting (Delft 1955); Dissertatie, Technische Hogeschool (Delft 1955).
7) Brown, A., J. Appl. Phys. **6**, 553 (1949).
8) Jacobi, H. R., Z. VDI. **97**, 962 (1955); **98**, 514 (1956).
9) Hechelhammer, W., Kunststoffe **10**, 414 (1955).

Aus dem Institut für Kolloidchemie und Kolloidtechnologie der Eötvös Loránd Universität Budapest (Ungarn)

Bestimmung der Haftfähigkeit von Flüssigkeiten an festen Körpern mit der Abreißwinkelmethode

Von A. Buzágh und E. Wolfram

Mit 2 Tabellen

(Eingegangen am 5. Oktober 1956)

Vor mehreren Jahren hat einer von uns eine einfache Methode entwickelt, mit der sich die Haftfähigkeit von festen Teilchen an festen Wänden bestimmen läßt. Die Methode beruht darauf, daß man die Teilchen mikroskopischer Größe auf eine Platte von gleicher Beschaffenheit sedimentieren läßt und die Kraft mißt, mit der sich die Teilchen aus ihrer Lage entfernen lassen. Dies geschieht am einfachsten durch die Bestimmung des sog. Abreißwinkels. Als Abreißwinkel wird derjenige Winkel bezeichnet, bei dem sich die abgesetzten Teilchen beim Drehen der Haftplatte aus ihrer Lage gerade rühren.

Es lag auf der Hand, die Abreißwinkelmethode auch zur Bestimmung der Haftfähigkeit von Flüssigkeiten an unbenetzbaren und halb benetzbaren Wänden (Randwinkel $\geqslant 0$) anzuwenden. Wird z. B. ein Wassertröpfchen auf eine paraffinierte Glasplatte gebracht und dreht man die Platte um eine Horizontalachse, so läßt sich weitgehend reproduzierbar ein Winkel bestimmen, bei dem sich das Tröpfchen aus seiner Lage gerade rührt bzw. abrollt. Zur Messung wird der bereits früher beschriebene Apparat angewendet.

Der Abreißwinkel – wie dies die Messungsergebnisse in der Tab. 1 zeigen – nimmt unter sonst gleichen Bedingungen mit zunehmender Tröpfchengröße ab.

Tabelle 1

m/Gramm	r/cm	α	k
	Paraffin-Wasser		
0,021	0,200	27,0	7,52
0,031	0,230	23,0	8,25
0,040	0,250	17,5	7,50
0,050	0,272	16,8	8,30
0,070	0,313	13,0	7,90
0,085	0,337	11,0	7,50
0,100	0,357	9,5	7,19
0,135	0,400	7,7	7,02
0,200	0,470	7,0	8,13
	Paraffin – 1 m Propionsäure		
0,014	0,200	23,8	4,43
0,023	0,225	17,0	4,68
0,034	0,285	14,2	4,52
0,047	0,300	11,5	4,87
0,063	0,325	9,5	5,02
0,077	0,375	7,5	4,22

Es ließ sich ferner feststellen, daß zwischen dem Abreißwinkel, dem Tropfengewicht und dem Radius des Randes folgende Beziehung besteht:

$$\sin \alpha = k \cdot \frac{2 r \pi}{m \cdot g},$$

wo α den Abreißwinkel, m die Masse des Tröpfchens, g die Gravitationskonstante, r den Radius des Randes flüssig/fest und k eine von der Stoffart abhängige Konstante bedeutet. (Tröpfchen bekannter Größe bzw. bekannter Maße werden mit einer fein ausgezogenen Mikropipette auf die Haftplatte aufgetragen; der Radius des Randes wird mikroskopisch bestimmt.) Wie aus der Tab. 1 zu ersehen ist, ist der k-Wert bei gleichem Stoffpaar befriedigend konstant, d. h. von der Tropfengröße unabhängig.

Der k-Wert zeigt eine bedeutsame Abhängigkeit von der Oberflächenspannung der Flüssigkeit. Wie die Zahlenwerte in der Tab. 2 zeigen, werden die k-Werte z. B. für Paraffin/Wasser durch Zusatz von kapillaraktiven Stoffen stark erniedrigt.

Über die diesbezüglichen weiteren Beziehungen wird in einer späteren Abhandlung ausführlich berichtet.

Tabelle 2

Einfluß der kapillaraktiven Stoffe auf die K-Werte für Paraffin–Wasser

Konzentration der Lösung in Mol/L	k
Essigsäure	
0 (Wasser)	7,76
0,25	7,73
0,5	7,43
3	6,45
Propionsäure	
0 (Wasser)	7,76
0,5	5,79
1	4,62
3	2,82

Schrifttum

1) Buzágh, A., Kolloid-Z. **47**, 370 (1929); **51**, 46 (1930); **52**, 46 (1930). Naturwiss. **18**, 444 (1930).

Aus dem Scientific Research Institute, Ltd., Hongo Tokyo (Japan)

Thixotrope Schutzschicht bei Metallen

Von Shigeto Yamaguchi

(Eingegangen am 13. Oktober 1956)

Neuerdings werden kolloidchemische Betrachtungen der Metallkorrosion wieder aktuell (1). Hier sei an einigen Beispielen das thixotrope Verhalten von Schutzschichten bei Metallen angedeutet:

Wasserbehälter in Schiffen

Bekanntlich ist das Trinkwasser in den eisernen Behältern auf Schiffen nur während der Fahrt brauchbar und wird beim Liegen im Hafen zum Trinken un-

geeignet. Man nennt das Wasser während der Bewegung des Schiffes „lebend". Auf der Oberfläche der Eisenwände des Behälters bildet sich ein kolloides, thixotropes Eisenhydroxyd. Solange sich das Schiff bewegt, besteht eine laufende reversible Umwandlung Sol-Gel bzw. Gel-Sol in dieser thixotropen Schutzschicht. Bei Ruhe koaguliert dagegen das Gel auf dem Substrat, etwa durch Elektrolyte wie CO_3^{--}, und der grobkörnige Rost setzt sich ab.

Wasserleitungsrohre

Wasserleitungen mit Eisenrohren liefern reines Wasser, sofern sie laufend im Gebrauch sind. Länger unbenutzte derartige Leitungssysteme aber geben zuerst viel Eisenrost ab. Auch hier spielt offensichtlich die Thixotropie der Schutzschicht von Eisenhydroxyd auf dem Eisen, der Umwandlungsvorgang vom Sol zum Gel und umgekehrt eine Rolle.

Züchtungsgefäße zur Produktion von Antibiotika

Während der Produktion von Antibiotika wird in derartige Gefäße dauernd Luftstrom eingeblasen, der die Flüssigkeit bewegt. Auch hier zeigt sich Rostbildung, falls man den Luftstrom nicht auch in den Zeiten weiterlaufen läßt, in denen die Züchtung nicht im Gange ist.

Lokomotivkessel

In diesem Falle sollte die laufende Erschütterung ebenfalls völlig ausreichen, um die thixotrope Stabilisierung der Schutzschicht aufrecht zu erhalten. Jedoch schlägt sich kolloides Eisenhydroxyd im Wasser bei etwa 120°C nieder (2). Im Beispiel des Lokomotivkessels wird es deshalb notwendig, ein Mittel wie z. B. Dextrin beizufügen, welches das kolloide Eisenhydroxyd an der Wand auch bei Temperaturen über 120°C stabilisiert.

Folgerung

Thixotrope Sol-Gel-Schutzschichten auf Werkstoffen dürfen nicht zu lange in Ruhe gelassen werden, da sie infolge irreversibler Alterung andernfalls entarten.

Schrifttum

1) S. Yamaguchi, Kolloid-Z. **126**, 155 (1952); J. Appl. Phys. **23**, 1057 (1952); H. G. Gatos, J. Electrochem. Soc. **101**, 433 (1954); T. Morkovic, B. Jazbec u. N. Plavsic, Werkstoffe und Korrosion **7**, 385 (1956); E. Rabald (Mannheim), Privatmitteilung 20. Aug. 1956.

2) Vgl. T. Katsurai u. A. Kitahara, Kolloid-Z. **148**, 155 (1956).

Aus dem Labor für Hochpolymere der Philipps-Universität Marburg/Lahn

Zur Frage reversibler thermischer Effekte bei Deformation von Hochpolymeren

Von F. H. Müller und A. Engelter

Mit 2 Abbildungen in 4 Einzeldarstellungen (Eingegangen am 29. Oktober 1956)

Bekanntlich tritt bei rascher Dehnung von Kautschuk eine beträchtliche Erwärmung, bei Entspannung die entsprechende Abkühlung auf. Diese Erwärmung bei adiabatischer Verformung beruht auf der Abnahme der Entropie durch Orientierung der Kettenmoleküle bei der Deformation (1).

Schon lange bekannt ist weiter der Effekt, daß Metalle, z. B. Bronze oder Stahl, bei einer adiabatischen Verformung innerhalb des Hookeschen Bereichs sich abkühlen, bei der Entspannung dagegen erwärmen (2). In diesem Fall nimmt die Entropie durch Deformation zu.

Beide Effekte hängen über thermodynamische Beziehungen (3) mit dem thermischen Ausdehnungskoeffizienten zusammen:

$$C_l \left(\frac{dT}{dZ}\right)_{\text{adiab.}} = -T\left(\frac{dl}{dT}\right)_z .$$

C_l = spez. Wärme bei konstanter Länge l,
Z = Zugspannung,
T = abs. Temperatur

Die thermische Ausdehnung ist für Stahl positiv und für gedehnten Kautschuk negativ.

Bei Untersuchungen über die Aufheizung der Fließzone während der Kaltverstreckung von *PC* und Polyamidbändern zeigten die Temperaturverteilungskurven um die Fließzone, daß das Material unmittelbar vor der Fließzone sich zunächst abkühlt (s. Abb. 1). Es war von Interesse, inwieweit dieser Effekt mit den obengenannten reversiblen Erscheinungen in Zusammenhang steht.

Eine in unserem Labor entwickelte Methode zur quantitativen Messung von Wärmen, die bei Deformation auftreten, gestattet die Beantwortung dieser Frage. Die Meßempfindlichkeit der nach dem Prinzip eines Luftthermometers mit elektronischer Kompensation registrierend arbeitenden Apparatur beträgt 0,0001 cal. Die Genauigkeit bei Wärmemengen der Größenordnung von 0,005 bis 0,05 cal beträgt 10 bis 5%. Die Apparatur mißt primär Wärmeströme aus der Probe. Sie erlaubt deshalb auch gewisse Schlüsse auf

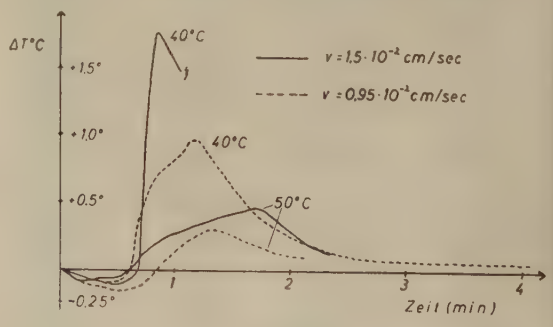


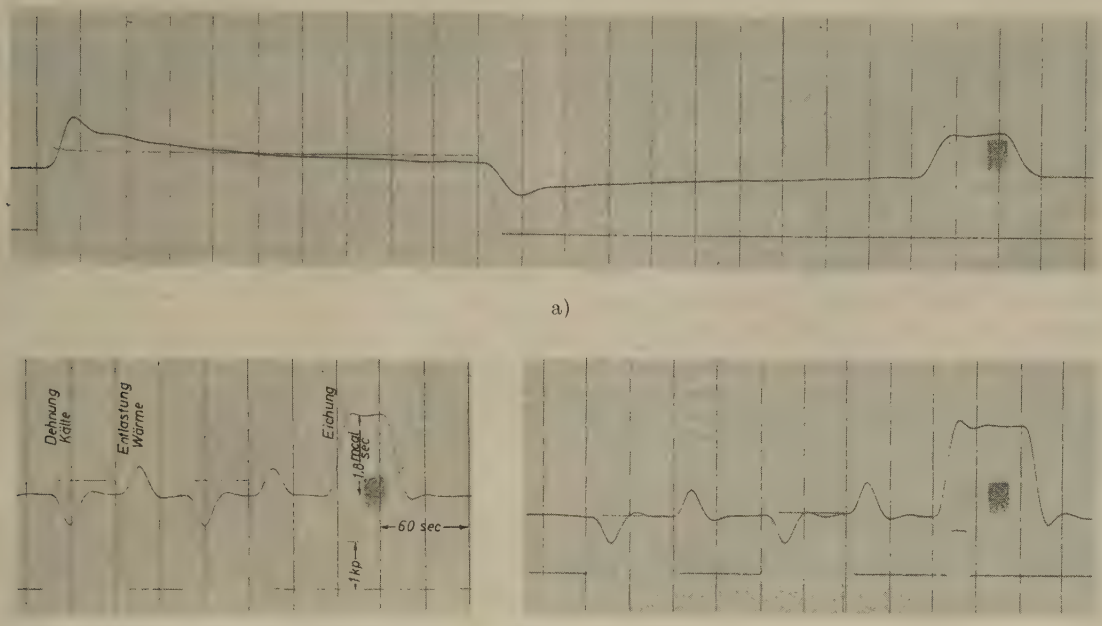
Abb. 1. Temperaturverlauf auf der Oberfläche einer Polyvinylchloridprobe während der Kaltverstreckung. Ein auf der Folie liegendes Thermoelement wurde von der Fließzone überwandert. Angezeigte Temperaturdifferenz wegen schlechten Wärmekontaktes und großer Wärmekapazität des Thermoelementes zu gering (nach K. Jäckel)

den zeitlichen Verlauf der Temperaturdifferenz zwischen Probe und Umgebung. Die Wärmemengen errechnen sich als Flächenintegrale aus den Registrierkurven: Wärmestrom als Funktion der Zeit. Die zu messenden Wärmetönungen können positiv und negativ sein. Das Zug-Dehnungs-Diagramm bzw. die mechanisch an der

Probe geleistete Deformationsarbeit wird gleichzeitig registriert (4).

Wie Abb. 2a und b zeigen, sind die bei Kautschuk und Stahl auftretenden Wärmetönungen mit dieser Apparatur leicht nachzuweisen. Die gefundenen Werte erfüllen die obengenannte thermodynamische Beziehung am Rahmen der angegebenen Meßgenauigkeit.

Unmittelbar vor der Fließzone liegt also ein rein elastisches Spannungsfeld, das sich in einer Abkühlung äußert. Erst im Bereich des Wiederanstiegs der Temperatur beginnt der Umlagerungsprozeß der Ketten, der Fließprozeß. Diese Feststellung erscheint deshalb von gewissem Interesse, weil es auch denkbar wäre, daß die Abkühlung vor der Fließzone in der Aufhebung einer



a) b) c)

Abb. 2. Registrierung der Zugspannung (unten) und der Wärmestromkurve (oben).
a) für Kautschuk; b) für Stahldraht; c) für Polystyrol, Orientierung parallel zur Zugrichtung. – Die Deutung ergibt sich aus der Beschriftung bei Stahl auch für die anderen Registrierungen. Unmittelbare Wiedergabe der Registrierkurven

Untersuchungen an Polystyrol (Abb. 2c) zeigen bei Belastung Abkühlung, bei Entlastung Erwärmung. Untersucht wurden orientierte Folien aus Polystyrol (Styroflex), deren Orientierungsrichtung parallel und senkrecht zur Zugrichtung gewählt wurde. Beide Kurven lassen im Prinzip erkennen: Polystyrol verhält sich bei Zimmertemperatur unabhängig von Orientierungen ebenso wie Stahl, trotz seines Aufbaues als Kettenpolymeres. Tatsächlich zeigt es auch in diesem Temperaturbereich stets einen positiven Wärmeausdehnungskoeffizienten (5).

Ungestreckte Polyamidproben ergeben bei Beanspruchung innerhalb des Hookeschen Bereiches ebenso wie Polyvinylchlorid dieselben Kurven wie Abb. 2c. Damit ist bewiesen, daß es sich bei der beobachteten Abkühlung (6) vor der Fließzone während der Kaltverstrekkung offensichtlich um eine Auswirkung des thermoelastischen Effektes handelt.

Vororientierung der Molekülketten, einem Kautschukabkühlungseffekt, also hätte bestehen können. Dann wäre der Beginn des Fließprozesses an den Beginn des Temperaturabfalls zu legen gewesen. Einzelheiten über die Methodik und weitere Ergebnisse werden später an dieser Stelle mitgeteilt.

Schrifttum

1) Joule, J. P., Phil. Mag. **14**, 227 (1857).
2) Joule, J. P., Phil. Trans. **149**, 91 (1859).
3) Siehe z. B. A. Eucken, Lehrb. d. Chem. Physik, 2. Aufl., II, 2, S. 826 (Leipzig 1949); siehe auch Handb. d. Exp. Physik VIII, 1, S. 285 (Leipzig 1929).
4) F. H. Müller, Vortrag Physiker-Tagung München, 7. 9. 1956; Vortrag Kautschuk-Tagung Hamburg, 6.–9. 6. 1956; siehe Kautschuk u. Gummi **9**, 197 (1956), s. a. F. H. Müller u. A. Engelter.
5) F. H. Müller, Kolloid-Z. **95**, 138 (1941).
6) K. Jäckel, Kolloid-Z. **137**, 130 (1954).

Beziehung zwischen Dampfadsorption und Benetzung und Bestätigung von Rehbinder-Effekten der Beeinflussung mechanischer Festigkeit durch Grenzflächenaktivität von Dämpfen[1])

*Von Johann-Ludwig v. Eichborn (Karlsruhe)**)*

(Eingegangen am 4. September 1956)

1. Seit P. Rehbinders vor etwa 25 Jahren erfolgten Erstveröffentlichungen über Beeinflussung des Verformungswiderstandes von Metallen und der Dispergierbarkeit spröder Körper durch flüssige Medien und den verschiedentlichen Hinweisen A. Smekals auf das Auftreten der spezifischen freien Oberflächenenergie in der „physikalischen Zerreißfestigkeit" ist prinzipiell diskutiert und durch Experimente mit Flüssigkeiten bzw. flüssigen Lösungen belegt worden, daß grenzflächenaktive Moleküle die mechanische Festigkeit vermindern können (1). Seitdem G. Masing und Mitarbeiter vor einigen Jahren den Effekt auf die plastische Verformbarkeit nicht nur experimentell bestätigten, sondern ihm auch eine neue Deutung im Rahmen moderner Plastizitätstheorie der Kristalle geben konnten (2), anderseits R. Ramsauer die „Spannungsauslösung" durch grenzflächenaktive Flüssigkeiten entdeckte (3), beginnt ein neuer Forschungsabschnitt, in dem vermutlich die Beeinflussung des Widerstandes gegen Normalspannungen und die gegen Schubspannungen durch das äußere Medium differenzierter voneinander behandelt werden müssen.

Geringere Aufmerksamkeit wurde bisher grenzflächenaktiven Wirkungen aus der Gasphase bei Festkörperbeanspruchungen gewidmet. Zwar waren in dem klassischen Glimmerspaltversuch von J. W. Obreimoff (4) zur Ermittlung spezifischer freier Oberflächenenergie von Festkörpern vor ebenfalls etwa 25 Jahren Andeutungen auf solche Wirkungen gegeben. Die mitgeteilten Zahlenverhältnisse waren jedoch indiskutabel, und es fehlte offenbar ein theoretischer Ansatzpunkt allgemeiner Art, welcher eine Grenzflächenaktivität an einer Oberfläche gegen die Gasphase experimenteller Untersuchung oder gar technischer Anwendung lohnenswert hätte erscheinen lassen (5),

Aus neueren Anschauungen und Versuchen über das Benetzungsgleichgewicht und die Beziehung zwischen Adsorption als Dampf und Benetzung durch die Flüssigkeit derselben Moleküle („liquid in bulk") (6) läßt sich jedoch zeigen, daß größenordnungsmäßig die Effekte nach Rehbinder, Masing, Rembert Ramsauer auch dann zu erwarten sind, wenn man anstelle von Flüssigkeiten oder flüssigen Lösungen grenzflächenaktiver Moleküle mit entsprechenden Dämpfen in der Nähe ihres Sättigungsdruckes arbeitet. Auch Dämpfe flüchtiger Stoffe, deren Moleküle entsprechende aktive Gruppen aufweisen, wie die sonst bekannten grenzflächenaktiven Flüssigkeiten oder in Flüssigkeiten gelösten Zusätze, kommen in Betracht.

2. Als vorläufiger Ersatz für dem Verfasser aus äußeren Gründen nicht selbst mögliche Versuche zur Bestätigung der Dampfeffekte auf die mechanische Festigkeit gaben die Hinweise des Verfassers am Forschungsinstitut des Vereins deutscher Zementwerke (Dir.: Dozent Dr. F. Keil), Düsseldorf, erstmalig den Anstoß, planmäßige Versuche der Feinmahlung in definierten Dämpfen vorzunehmen[2]).

Als Mühle diente eine kleine evakuierbare Schwingmühle. Es wurden Zementklinker gemahlen in reinen gesättigten Dämpfen von Wasser, Azeton, Nitromethan, Petroläther, Hexan, Benzol, Tetrachlorkohlenstoff. In einigen dieser Dämpfe ferner Quarz, Marmor, Silikatglas, wobei noch Äthylformiat als dampfförmiges Medium hinzukam. Außer an Glas bewirkten alle diese Dämpfe eine mehr oder weniger große Erhöhung der in bestimmter Mahldauer erzielten spezifischen Oberfläche gegenüber dem in trockener Luft von normalem Druck erreichten Mahleffekt. Auf Zementklinker und Marmor wirkten die polaren Stoffe Wasser, Azeton, Nitromethan verglichen mit Mahlung in trockener Luft um so stärker ein, je feiner das Mahlgut wurde.

Auf Glas wirken die Dipolmoleküle von Azeton und Äthylformiat im Sinn einer Verringerung der spezifischen Oberfläche, die in bestimmter Mahldauer erreicht werden kann, im Unterschied zu Hexan. Dieser zunächst unerwartete Effekt wird [nach E. Zieglers Vorschlag, in Anlehnung an E. v. Szanthos Befund mit Lösungen grenzflächenaktiver Zusätze zu Mahlung in Wasser (7)] durch Schmierwirkung von zu starken und fest adsorbierten Schichten erklärt. Nach Vorschlag des Verfassers ist er in Verbindung mit dem an Schnittkerben auf Silikatglas von R. Ramsauer (1953) entdeckten „Spannungsauslösungseffekt" durch polare Flüssigkeiten näher zu untersuchen. Ramsauer stellte nämlich als Sekundäreffekt eine Erhöhung der Bruchfestigkeit (Biegefestigkeit) geschnittener bzw. gekerbter Glaskörper infolge eines durch solche Flüssigkeiten an der Schnittkerbe bewirkten Abbaues der dortigen

[1]) Gekürzte Fassung eines am 17. 2. 1956 eingereichten Manuskriptes und nach einem Vortrag auf der Hauptversammlung der Deutschen Bunsengesellschaft für Physikalische Chemie, Freiburg/Breisgau Mai 1956. Ausführlichere Mitteilung soll später in der Z. Elektrochem. erscheinen. – Bei der Korr. wurde dem Verf. eine Vorläuf. Mitt. von E. Röttig, Z. physik. Chem. **205**, 366 (1956) „Feinstmahlung in Abhängigkeit von der Mahlatmosphäre" bekannt, zu welcher noch Stellung genommen werden soll.

*) Karlsruhe-West, Rehbergweg 22.

[2]) Bei der vorläufigen Auswahl der Substanzen wirkte Dr. F. Gille, Leiter der Chem. Mineralog. Abt. des Institutes, für zerkleinerungstechnische Fragen wirkte der Leiter der Maschinentechn. Abt. des Institutes, Dipl. Ing. Bellwinkel, mit. Die Arbeit wurde als Dr.-Dissertation von E. Ziegler der Bergbaufakultät der Techn. Hochschule Aachen eingereicht und von Herrn Prof. Dr. A. Götte, Dir. des Instituts für Aufbereitung, Kokerei und Brikettierung an der TH Aachen, betreut. Der Autor dankt den Vorgenannten für das Vertrauen, die langwierigen Versuche auf eine experimentell vorher anders nicht belegte, theoretische Vermutung hin in Angriff genommen zu haben. – Vorangegangen waren an dem Institut Untersuchungen über die Abhängigkeit der „Mahlbarkeit" von der Zusammensetzung des Mahlgutes, den Zusammenhang dieser Größe mit anderen physikalischen Eigenschaften und ihre exakte Definition und Messung, woran sich bereits solche über die Möglichkeit ihrer Beeinflussung angeschlossen hatten (vgl. Vortr. A. Götte, Anm. 5). – Siehe auch Vortrag von A. Götte auf der Tagung des Ver. dt. Zementwerke, Essen 1955, und Diskussion hierzu, erscheint im Tagungsbericht, in Schriftenreihe der Zementindustrie, herausg. vom VdZ, Düsseldorf, als Heft 13; ferner E. Ziegler, Heft 19 (1956), ibid.

bleibenden Verformungsspannungen fest (8). Das könnte sich in einer effektiven Entsprödung bzw. Quasi-Plastifizierung der Glasoberfläche im Wirkungsbereich der Moleküle bzw. Dämpfe solcher Flüssigkeiten auswirken.

Anmerkungen und Schrifttum

1) Eichborn, J. L. v., Kolloid-Z. **107**, 107 (1944); **109**, 62 (1944); W. v. Engelhardt, Naturwiss. **33**, 195 (1946); G. Bochmann und L. Fiddeke, Metallforschg. **2** (Metallkunde **38**), 239 (1947); J. Kluge, G. Bochmann und L. Fiddeke, Metallkunde **39**, 139 (1948); M. Kühn, Stahl u. Eisen **72**, 1212 (1952) und dort zit. Literatur.

2) Klinkenberg, W., K. Lücke und G. Masing, Metallkunde **44**, 362 (1953); A. Pfützenreuter und G. Masing, Metallkunde **42**, 361 (1951).

3) Ramsauer, R., Naturwiss. **40**, 336 (1953); in diesem Kurzbericht ist in der mitgeteilten Formel für die „molekulare Zerreißfestigkeit" nach Smekal der Ausdruck auf der rechten Seite in der $^1/_2$ten Potenz zu schreiben.

4) S. u. a. bei J. L. v. Eichborn (1944) und (ausführlich) bei W. v. Engelhardt (1946), zit. Anm. 1.

5) Siehe z. B. die Bemerkungen über „nur zu einem winzigen Teil" erfolgende Bindung freier Adsorptionskräfte der Festoberfläche durch ein Gas bei A. Götte, Tagungsber. Zementindustrie, Heft 7 (Düsseldorf 1952), und Zement, Kalk, Gips **5**, 383 (1952).

6) Siehe vor allem W. D. Harkins und H. K. Livingston, J. Chem. Physics **10**, 342 (1942); G. E. Boyd und H. K. Livingston, J. Amer. Chem. Soc. **64**, 2383 (1942), wo die prinzipielle Konzeption mit Zusammenstellung experimenteller Daten und Hinweisen auf gewisse Unklarheiten in der Literatur über das Benetzungsgleichgewicht erstmalig besonders klar vertreten wurde. Ferner u. a. die Diskussionstagung der Faraday-Soc. über Benetzung und Zusammenwirken poröser Körper mit Flüssigkeiten, Discuss. Faraday Soc. (1948). Für die Diskussion dieser Erscheinungen, wo die zwischenmolekularen Kräfte zwischen Dampfmolekülen in Ausbildung von besonderen Adsorptionsphasen mitentscheidend sind, ohne daß „eigentliche Flüssigkeitsphase" eine Rolle spielt, empfiehlt sich zur klaren Unterscheidung dieser von jenen der Ausdruck „liquid in bulk" aus angelsächsischer Grenzflächenliteratur bzw. in der Übersetzung das niederdeutsche Wort „Pulk"; Pulk-Flüssigkeit = Flüssigkeit im Pulk. Gegensätze = Cluster an Zentren lokalisierter Adsorption oder Solvatschichten beweglicher Adsorption mit „zweidimensionaler Kondensation" von Dampfmolekülen.

7) Szantho, E. v., Erzmetall **2**, 353 (1949).

8) Siehe Anm. 3. Die von R. Ramsauer in dem zitierten Kurzbericht angekündigte ausführlichere Veröffentlichung ist vor seinem Tode nicht mehr erschienen. In der Darstellung des genannten Kurzberichtes fehlt nach Auffassung des Verfassers eine genauere Kennzeichnung des „trockenen" Schnittes, welcher ähnlich wirken soll wie der Schnitt bei Gegenwart „gegen Glas aktiver (polarer) Flüssigkeiten", zumal diese auch noch wirken sollen, „wenn man die Flüssigkeit erst nachträglich, innerhalb einer Zeitspanne von 1–3 sec, an den Schnitt bringt". Nach der Entdeckung von Rehbinder-Effekten mit Dämpfen kann vermutet werden, daß bei den „trockenen Schnitten" der Versuche Ramsauers die Gegenwart solcher aktiver Dämpfe in der Luft nicht genügend ausgeschaltet war.

Tagungsberichte

Bericht

über die gemeinsame Tagung des Fachausschusses Physik der Hochpolymeren im VDPG und der Fachgruppe Kunststoffe und Kautschuk der GDCh in Bad Nauheim, April 1956

Von F. Krum (Marburg/Lahn)

(Eingegangen am 2. Oktober 1956)

Im Kerckhoff-Institut, Bad Nauheim, veranstalteten der **Fachausschuß für Physik der Hochpolymeren** im Verband der Deutschen Physikalischen Gesellschaften e. V. und die **Fachgruppe für Kunststoffe und Kautschuk** der Gesellschaft Deutscher Chemiker am 25. und 26. April 1956 **eine gemeinsame Tagung.** Die Tagung wurde geleitet von den beiden Obmännern, Herrn Prof. Dr. F. H. Müller-Marburg und Herrn Dr. hab. S. Nitzsche-Burghausen/Obb. Das Programm enthielt 10 Vorträge, über die im folgenden berichtet wird. Nach der Eröffnung hielt W. Kern eine Ansprache zur Würdigung des Herrn Prof. H. Staudinger anläßlich seines 75. Geburtstages.

G. Natta-Mailand: **Stereospezifische Katalyse und isotaktische Polymere.**

Geeignete Katalysatoren gestatten Monomere in definierter räumlicher Anordnung zu polymerisieren. Dabei kann der Katalysator dahingehend wirken, daß die Monomeren gleichförmig aufeinanderfolgend angebaut werden oder daß bestimmte Konfigurationen alternieren. Die entsprechenden Produkte werden isotaktisch oder syndiotaktisch genannt. Sie sind durch Besonderheiten in der Schmelztemperatur, Kristallinität, in den optischen und mechanischen Eigenschaften gekennzeichnet. Der Vortragende hat mit seinen Mitarbeitern diese Verhältnisse ausführlicher an Vinylverbindungen des Typs $(CH_2 = CHR)_n$ studiert. Die Katalysationsmechanismen wurden ausführlich diskutiert. Die besten Katalysatoren zeigen eine Elektronegativität nach Pauling kleiner als 1,7.

G. V. Schulz-Mainz: **Reaktionskinetik der Molekülverzweigung bei Vinylpolymeren.**

Langkettige Verzweigungen an polymeren Molekülen erzeugen kleinere Knäueldurchmesser, geringere Viskositätszahlen und breitere Molekulargewichtsverteilungen, als sie unverzweigte Moleküle besitzen. Exakte Verzweigungsgrade können jedoch nur von Modellsubstanzen angegeben werden, wie sie der Vortragende durch Übertragungsreaktionen hergestellt hat. Die Kenntnis der Übertragungskonstanten gestattet, die Polymerisationsbedingungen so zu wählen, daß Moleküle bekannten Verzweigungsgrades gewonnen werden. Der Vortragende berichtete über Untersuchungen an Polystyrol und Polymethacrylsäureester.

G. Bier-Farbwerke Hoechst: **Über die Struktur von Polyvinylchlorid.**

Bei der Emulsionspolymerisation von Vinylchlorid werden Aktivatormoleküle nur in geringem Maße in das polymere Molekül eingebaut. So kann pro Aktivatormolekül eine größere Anzahl polymerer Moleküle entstehen.

Der Vortragende untersuchte die Beziehung zwischen dem osmotisch bestimmten Molekulargewicht und der Viskosität an Fraktionen von PVC, das nach verschiedenen technischen Verfahren (kontinuierliches Eintopfdurchlauf-, diskontinuierliches und kontinuierliches Rohrverfahren) hergestellt wurde. Danach ist reines PVC nicht oder höchstens schwach verzweigt. Eher scheinen verschiedene Verfahren sich verschieden auf den Einbau von Fremdgruppen (Aktivator, Emulgator) auszuwirken.

F. Helfferich-Max-Planck-Institut für Physikalische Chemie, Göttingen: **Ionenaustauscher.**

Der Vortragende gab einen komprimierten Überblick über die wichtigsten Phänomene an Kunstharz-Ionenaustauschern. Die Festionen sind im vernetzten Trägermaterial fixiert und werden durch bewegliche, austauschbare Gegenionen elektrisch kompensiert. Gegenionen-, Festionen- und Lösungskonzentration bestimmen (neben dem Vernetzungsgrad) die Quellung des Austauschers. Die Eigenschaft von Austauschern, bei verschieden gleichzeitig angebotenen Gegenionen gewisse Ionen bevorzugt aufzunehmen, beruht auf bestimmten Wechselwirkungskräften im Lösungs-Austauschersystem. Die Reaktionsgeschwindigkeit eines Ionenaustauschers wird statt durch das erste Ficksche Gesetz (Diffusion der Ionen im Innern des Austauschers) besser durch die Nernst-Planckschen Bewegungsgleichungen beschrieben, weil sie das Diffusionspotential zu berücksichtigen gestatten. Der Vortragende wies auf die Bedeutung der Ionenaustauscher für die Elektrodialyse und als Katalysatoren hin.

W. Scheele-Kautschukinstitut, TH Hannover: **Die Vulkanisation des Naturkautschuks durch Verbindungen der Thiuramreihe.**

Mit der Vulkanisation des Naturkautschuks durch Thiuramdisulfid ist die Bildung von Zinkdithiocarbaminat verknüpft, wenn Zinkoxyd anwesend ist. Zinkoxyd beeinflußt die Vulkanisationskinetik. Durch Titrationsanalyse wurde festgestellt, daß die Bildung von Dithiocarbaminat einem $^2/_3$-Umsatz des vorgelegten Thiuramdisulfides entspricht. Zunahme und Abnahme in den Konzentrationen von Dithiocarbaminat bzw. Thiuramdisulfid sind, unabhängig von der Temperatur und von den vorhandenen Konzentrationen, Reaktionen erster Ordnung[1]).

H. Westlinning-Kalscheuren: **Struktur von Füllstoffen und ihre Wirkung in Kautschuk und Kunststoffen.**

Bei Doppelbindungen enthaltenden Polymeren kann man die Verstärkung durch Füllstoffe derart verstehen, daß die leicht verschieblichen π-Elektronen polarisierend auf die Doppelbindung wirken und damit eine Vernetzung hervorrufen. Diese Annahme setzt die Existenz starker, unsymmetrischer elektrischer Felder voraus, die aus dem gestörten Aufbau der Füllstoffpartikel resultieren.

Messung der Bound-Rubber-Bildung und Beobachtung des Vulkanisationsverlaufes geben Aufschluß über die Wirkung der einzelnen aktiven Füllstoffe. Die Unlöslichkeit der Fertigvulkanisate kann durch Bound Rubber-Bildung noch nach einem halben Jahr steigen.

Gewisse Parallelen deuten auf wenigstens äußerlich ähnliche Verhältnisse bei anderen Polymeren wie Silikonen, Polyvinylchlorid und Polyäthylen.

R. Ecker-Farbenfabriken AG., Leverkusen: **Sekundäre Erweichungsbereiche bei Mischpolymerisaten, Polymerisatgemischen und Pfropfpolymerisaten.**

Bei festen hochpolymeren 2-Komponentensystemen lassen sich durch Schwingungsuntersuchungen Absorptionsmaxima in der Dämpfungskurve feststellen, welche auch die Komponenten einzeln für sich besitzen. Bei Buna SS und Buna S3 findet man sekundäre Absorptionsmaxima oberhalb der Zimmertemperatur, die Anhäufungen des Styrols zuzuordnen sind. Ähnliche Verhältnisse ergaben sich bei Mischpolymerisaten aus Butadien und Acrylsäurenitril, Polymerisatgemischen aus Naturkautschuk und Polyäthylen oder Polystyrol, ferner bei dem Pfropfpolymerisat Methacrylsäuremethylester auf Naturkautschuk.

H. Thurn-BASF-Ludwigshafen: **Mechanische und dielektrische Schwingungsdämpfung in Hochpolymeren.**

Der Vortragende verglich dielektrische und mechanische Dämpfungsmessungen an Polyvinylestern, Polyvinyläthern und Polyacrylsäureestern, deren Substituenten systematisch variiert wurden. Die Verlustmaxima wurden als Funktion der Temperatur bei 2 MHz bestimmt. Dabei liegen die mechanischen Verlustmaxima bei tieferen Temperaturen als die dielektrischen. Die Relaxationseigenschaften von Molekülteilen werden eben in mechanischen und dielektrischen Wechselfeldern verschieden beansprucht. Die Ergebnisse dieser Messungen erlauben Aussagen über Zusammenhaltskräfte und Beweglichkeit der im Polymeren enthaltenen polaren Gruppen.

K. Wolf-BASF-Ludwigshafen: **Über die Bestrahlung von Kunststoffen mit energiereicher Strahlung.**

Die Beeinflussung hochpolymerer Stoffe durch Korpuskular- und Wellenstrahlung setzte mit Arbeiten von Charlesby 1952 in größerem Umfange ein. Der Vortragende gab zunächst einen Überblick über die technischen Möglichkeiten zur Gewinnung der beiden genannten energiereichen Strahlungsarten. Die Anschaffungspreise entsprechender Anlagen liegen zwischen 200000 und 40 Mill. DM.

Die bestrahlten Stoffe reagieren auf Korpuskularstrahlung mit Anregung, Ionisierung, Bremsstrahlauslösung und im Falle sehr großer Energien mit Kernprozessen, während energiereiche Wellenstrahlung Photoeffekt, Comptoneffekt und Paarbildung auslöst. Der Vortragende beschränkte sich auf feste Systeme. Im Fall der bestrahlten makromolekularen Körper interessieren als Wirkung besonders: Abbau (Kettenbruch), Vernetzung, Oxydationsprozesse und Stabilität.

Die genannten Phänomene können gleichzeitig und einzeln auftreten und dabei sehr verschieden großen Anteil an den beobachteten Veränderungen haben. Aus der Fülle der gegebenen Beispiele seien nur einige wenige referiert: Vorwiegend zum Abbau neigen Polyisobutylen, Polyvinylchlorid, Terylen, Butylkautschuk, Zellulose usw. Dem gegenüber tritt Vernetzung bevorzugt auf bei Polyäthylen, Polyvinyläther, Polyacrylsäureester, Polyamiden und Silikonen. Der Kettenabbau ist oft charakterisiert durch Gasbildung, indem Seitengruppen selbständig werden; dabei werden häufig Doppelbindungen gebildet. Die Vernetzung ist durch gewisse günstige Eigenschaften mancher Seitengruppen bedingt. Sie zeigt sich in makroskopischen Eigenschaften. So kann bei der Vernetzung von Polyäthylen je nach Bestrahlungsdosis die Löslichkeit von 100% auf

[1]) Ausführliche Einzelheiten: W. Scheele, Kolloid-Z. **146**, 14 (1956); **147**, 152 (1956).

6% abnehmen. Bei Dimethylsiloxan-Polymeren kann die Quellfähigkeit um rund eine Zehnerpotenz abnehmen. Im allgemeinen nimmt die Kristallinität der bestrahlten Körper ab und ihre Elastizität zu. Hierüber gaben Messungen der mechanischen Dispersion Aufschluß. Polystyrol erweist sich gegen energiereiche Bestrahlung als außergewöhnlich stabil, was auf eine besondere energetische Beschaffenheit des C_6-Ringes zurückzuführen ist.

H. Kiessig-Glanzstoff-Courtaulds, Köln: **Die Bedeutung von Langperioden-Interferenzen für die Struktur von Hochpolymeren.**

Vorwiegend bei synthetischen Fasern findet man Röntgenstrahl-Langperiodeninterferenzen in Faserrichtung. Sie werden offenbar durch alternierend aufeinander folgende geordnete und ungeordnete Bereiche verursacht, die schon bei unbehandelten Zellulosefäden im gequollenen Zustand einen schwachen Meridianreflex von 150 Å erzeugen. Durch Hydrolyse läßt sich der Dichteunterschied zwischen geordneten und ungeordneten Bereichen erhöhen. Damit treten zum Teil starke Meridianreflexe auf. Nach Hydrolyse bei Raumtemperatur zeigt Viskoseseide Perioden von rund 185 Å und nach Hydrolyse bei 100° C im gequollenen Zustand solche von etwa 140 Å. Im trockenen Zustand werden kleinere Perioden von etwa 120 Å beobachtet. Fortisanfäden lassen erst Langperioden von 160 Å nach hydrolytischem Abbau bei 100° C erkennen.

Buchbesprechungen

Experimentelle Einführung in die Chemie. Von A. von Antropoff-Bonn. 4. Auflage. 96 Seiten mit 11 Abbildungen (Baden-Baden 1955, Verlag für angewandte Wissenschaften). Preis: geb. DM 9,80.

Die zur Zeit übliche Ausbildung des Chemikers beginnt fast überall mit der qualitativen Analyse. Ein solches Vorgehen war zweifellos zweckmäßig zu einer Zeit, als die Chemie noch vorwiegend „Scheidekunst" war; es ist fraglich, ob es auch heute noch sinnvoll ist, nachdem sich das Schwergewicht der chemischen Arbeit auf andere Gebiete verlagert hat. Dazu kommt, daß selbst die praktische Analytik sich oftmals wesentlich anderer Methoden bedient als der klassische Trennungsgang.

Zu den Kritikern, die schon früh ihre Bedenken gegen den analytisch orientierten Ausbildungsgang erhoben, zählt auch A. von Antropoff, dessen „Experimentelle Einführung" jetzt in der vierten Auflage vorliegt. Demzufolge wird hier die Analytik nur am Rande berührt, im Mittelpunkt steht vielmehr das chemische Experimentieren als solches, der chemische Versuch und seine Auswertung. In einem allgemeinen Teil macht der Praktikant zunächst Bekanntschaft mit den Grundgesetzen der Chemie, den Arbeitsregeln, Berechnungen usw. Dabei werden zugleich auch die wichtigsten Elemente abgehandelt, Sauerstoff, Wasserstoff, Stickstoff und die Halogene, samt ihren bedeutendsten Verbindungen. Die gewonnenen Erfahrungen dienen dann dazu, die Systematik chemischer Reaktionen, das Massenwirkungsgesetz und die „chemische Verwandtschaft" kennenzulernen.

Alle diese Kapitel sind durchsetzt mit einer Fülle von leicht durchzuführenden Experimenten, die das Beobachtungsvermögen und das „chemische" Denken des Praktikanten schulen sollen. Reichlich eingestreute Fragen weisen auf besonders interessante Probleme hin.

Im gleichen Stile fährt der zweite Teil, welcher die übrigen Elemente abhandelt, fort. Hier wird alles, was von einiger Bedeutung ist, in knappem, fast im Telegrammstil, abgehandelt. Die Anforderungen sind teilweise erheblich gegenüber dem ersten Teil gesteigert. Trotzdem bleibt das Buch, eben wegen seiner strengen Systematik, auch für den Anfänger sehr leicht verständlich, mit Recht weist der Verfasser im Vorwort darauf hin, daß es sich im besonderen Maße auch für die Ausbildung der Mediziner und Lehramtskandidaten eignet und auch an den höheren Schulen weite Verbreitung gefunden hat.

E. Pfeil (Marburg)

Lehrbuch der organischen Chemie. Von W. Langenbeck-Halle/Saale. 15. Auflage. XVIII, 553 Seiten mit 5 Abbildungen (Dresden und Leipzig 1955, Verlag von Theodor Steinkopff). Preis: geb. DM 16,—.

Das vorliegende Lehrbuch von W. Langenbeck hat sich seit seiner ersten Auflage mit Recht einen außerordentlichen Ruf erworben. Die Einteilung des Lehrstoffes in einen ersten Teil, der in die Grundlagen der organischen Chemie einführt, und ein zweites Buch, mit den speziellen Arbeitsgebieten, erweist sich als sehr zweckmäßig. Auf diese Weise erfaßt der Lernende zunächst, ohne sich mit allzu viel Ballast abschleppen zu müssen, das Gerüst seiner Wissenschaft. Später kann er es je nach Wunsch durch Kapitel aus den speziellen Arbeitsgebieten ergänzen. Damit bringt das Lehrbuch auf eine sehr glückliche Art den Kompromiß zwischen zwei scheinbar unvereinbaren Forderungen zuwege, es bietet sowohl dem Anfänger als auch dem Fortgeschrittenen etwas.

Manche Stellen scheinen dem Referenten nicht ganz mit den modernen Erkenntnissen übereinzustimmen. So ist das, was Seite 182 über die Zersetzung des Benzoldiazoniumchlorids gesagt wird, wohl nicht immer zutreffend. Auch die Erklärung der Sandmeyerschen Reaktion folgt einem schon früher widerlegten Reaktionschemismus. Diazoniumsalze komplexer Cu-Halogenwasserstoffsäuren sind mit Sicherheit nicht Zwischenstufen der Reaktion. Ähnliches gilt auch für den angeführten Reaktionsmechanismus der Cannizzaroschen Reaktion. Die hierbei gelegentlich als Nebenprodukte gefundenen Ester sind nur Umwege, nicht Zwischenstufen der Reaktion.

Im Kapitel „Eiweißstoffe" wäre ein Hinweis auf die wichtigen Arbeiten von L. Pauling angebracht. Dafür könnte die Trennung der Aminosäuren nach E. Fischer und das Verfahren von A. Kossel stark gekürzt wiedergegeben werden, sie sind wohl heute nur noch von historischem Interesse. Seite 334 wird unter Papierchromatographie gesagt, daß diese nur zur Trennung wasserlöslicher Stoffe brauchbar sei. Das ist in dieser Form wohl nicht ganz zutreffend, da im „Umgekehrten Chromatogramm" natürlich auch andere Phasen verwendet werden können.

Auch die Behauptung, daß alle substantiven Farbstoffe kolloide Lösungen bilden, wird wohl kaum zu halten sein.

Angesichts der weiten Verbreitung des „Langenbeck" und seiner sonstigen Vorzüge darf man hoffen, daß bei einer sicherlich recht bald erscheinenden Neuauflage die notwendige Angleichung an den neuesten Stand der Wissenschaft erfolgen wird.

E. Pfeil (Marburg)

Physikalisch-chemisches Rechnen in Wissenschaft und Technik. Von H. Fromherz-Schwyz. XII, 316 Seiten mit 40 Abbildungen (Weinheim 1956, Verlag Chemie). Preis: geb. DM 32,50.

Erfahrungsgemäß ist es noch ein weiter Weg vom Verständnis der allgemeinen physikalisch-chemischen Gesetze und Zusammenhänge, wie sie z. B. in der Hauptvorlesung für physikalische Chemie an den Universitäten und technischen Hochschulen gebracht werden bzw. in den einschlägigen Lehrbüchern enthalten sind, bis zu einer Anwendung auf konkrete Fragestellungen. Es sind nun gerade die speziellen Probleme, denen sich der im wissenschaftlichen Laboratorium oder in der Technik arbeitende Chemiker laufend gegenübergestellt sieht.

Hier füllt das Buch von Fromherz eine im deutschen Schrifttum seit langem bestehende Lücke aus. In 14 Kapiteln werden aus nahezu allen Gebieten der physikalischen Chemie Aufgaben detailliert durchgerechnet. Besonders nützlich ist es, daß die notwendigen Grundlagen zur Lösung der Probleme in einem gesonderten Abschnitt jedem Kapitel vorangestellt sind.

Der Leser erhält durch das vorliegende Buch eine Gebrauchsanweisung für die Anwendungen der physikalischen Chemie in Wissenschaft und Technik. Es ist zu begrüßen, daß insbesondere bei den thermodynamischen Aufgaben die international übliche Bezeichnungsweise konsequent verwendet wurde.

Das Buch kann allen Studierenden der Chemie, den Chemikern und Physikern in der Praxis sowie Biologen und Medizinern, die sich mit physikalisch-chemischen Problemen beschäftigen, wärmstens empfohlen werden.

H. L. Schläfer (Frankfurt/M.)

Lehrbuch der Agrikulturchemie und Bodenkunde. I. Teil: Bodenkunde. Von F. Scheffer-Göttingen und P. Schachtschabel-Hannover. 4. Auflage. VIII, 250 Seiten mit 31 Abbildungen, 42 Tabellen und 1 Tafel. (Stuttgart 1956, F. Enke Verlag.) Preis: geb. DM 25,—.

Bereits nach 3 Jahren hat sich eine Neuauflage der „Bodenkunde" nötig gemacht. Gegenüber der 3. Auflage ist der Umfang des Buches kaum verändert, doch wurde durch straffere Fassung die Aufnahme neuer Kapitel ermöglicht, z. B. Bodenstruktur und Ionengehalt der Böden. Die angezogene Literatur wurde von rund 270 auf über 600 Arbeiten erweitert. Das Buch gliedert sich in die Hauptabschnitte: 1. Entstehung des Bodens (anorganische Komponente, Verwitterung, Humus), 2. Faktoren der Bodenfruchtbarkeit (Tonminerale, Sorptionseigenschaften, Ionenaustausch, Huminsäuren, Bodenstruktur, Bodenwasser, Bodenreaktionen, Koagulation und Peptisation, Bodenbiologie, Pflanzennährstoffe in Boden), 3. Entstehung der Bodentypen, 4. Bodentypen (Farbtafel), 5. Systematik, 6. Bodenbewertung. Trotz des Lehrbuchcharakters ist das Buch außerordentlich flüssig und anregend geschrieben. Man kann es von Anfang bis Ende lesen, ohne jemals gelangweilt zu werden. Die Kapitel über die physikalisch-chemischen und kolloidchemischen Eigenschaften der Bodenbestandteile, insbesondere der Tonminerale und Huminsäuren, sind besonders hervorzuheben, weil sie in dieser zusammenfassenden Ausführlichkeit und Präzision kaum irgendwo zu lesen sind. Leider werden die für die Bodenstruktur so wichtigen Erscheinungen der Plastizität nur eben, die der Thixotropie überhaupt nicht erwähnt, wie denn der Abschnitt „Quellung, Schrumpfung, Plastizität" zu kurz weggekommen ist. Das Buch hat einen weiten Interessentenkreis. Es geht keineswegs nur den landwirtschaftlich Interessierten an, sondern wegen seiner klaren grundsätzlichen Ausführungen auch in hohem Maße den Kolloidchemiker, Mineralogen und den Keramiker. Für die letzteren ist das Kapitel über die Ton-Humus-Komplexe besonders wertvoll. – Druck und Ausstattung des Buches sind hervorragend. Ausführliche Autoren- und Sachregister erleichtern die Benutzung, die jedem Naturwissenschaftler sehr empfohlen werden kann; denn der Boden ist die Grundlage allen Lebens.

E. Gruner (Mettlach/Saar)

Einführung in die bakteriologische Laboratoriumsarbeit. Von H. Brandenburg-Berlin. 150 Seiten mit 31 Abbildungen. (Berlin 1956, Verlag Georg Achterberg.) Preis: brosch. DM 8,—.

Ein kleiner Ratgeber für Laboranten und Hilfspersonal in bakteriologischen Laboratorien. Dem Verf. ist vor allem am biologischen und mikrobiologischen Teil gelegen, soweit es sich um technische und methodische Untersuchungen handelt. In 21 Kapiteln wird u. a. die Chemie, Mikrobiologie, Serologie, Desinfektion und Sterilisation, Arbeitsplatz und Gerätepflege, Reagenzien und Lösungen, bakteriologische Nährböden, Versuchstiere und Unfallverhütung anschaulich behandelt und dient vorzüglich dem Zweck des Buches. Weniger förderlich für die Anleitung von Laboratoriumsgehilfen scheint dem Ref. die bruchstückhafte Abhandlung rechnerischer, physikalischer und physikalisch-chemischer Fragen zu sein, sobald die anschauliche Beschreibung verlassen wird. Wohl lehrt die Erfahrung, daß theoretische Kenntnisse notwendig, aber nicht auf diese Weise zu vermitteln sind, wenn nicht ein entsprechender Unterricht den Lernenden führt. Als Begleiter eines Ausbildungskurses ist das Büchlein sicher wertvoll und kann dafür empfohlen werden.

A. Kleinschmidt (Frankfurt/M.)

Die Physik der Hochpolymeren. Band IV: Theorie und molekulare Deutung technologischer Eigenschaften von hochpolymeren Werkstoffen. Herausgegeben von H. A. Stuart-Mainz. XX, 667 Seiten mit 367 Abbildungen. (Berlin-Göttingen-Heidelberg 1956, Springer-Verlag.) Preis: geb. DM 89,—.

Dieser vierte, der technischen Anwendung der makromolekularen Stoffe gewidmete Band befaßt sich vorwiegend mit kautschukartigen und plastischen Werkstoffen sowie mit Textilfaserstoffen; behandelt werden vor allem die mechanischen und die elektrischen Eigenschaften. Namen wie diejenigen von Mark-Brooklyn, Kast, Jenckel, Treloar und Würstlin bürgen neben anderen von internationalem Rang für das Niveau dieses Buches. Die Probleme werden entsprechend dem Obertitel der Buchreihe vor allem aus der Blick-

richtung des Physikers, weniger aus derjenigen des Physikochemikers und Chemikers gesehen. (Die Wirkung von Weichmachern auf die elektrischen Erscheinungen wird etwas eingehender auch nach chemischen Gesichtspunkten behandelt.)

Ein breiter Raum wird natürlich den Theorien des Bruchs bzw. der Reißfestigkeit gewidmet, wobei der Akzent vor allem (vielleicht etwas zu sehr) auf den rheologischen und statistischen Problemen ruht, d. h. die Probleme werden in der Weise behandelt, wie sie sich aus der Technologie der Metalle entwickelt haben, und die Besonderheiten, die sich aus der Blickrichtung des makromolekular denkenden Faserforschers ergeben, treten demgegenüber etwas zurück. Beispielsweise steht im Vordergrund die Weibullsche Theorie der Festigkeit, welche aus der Betrachtung der Probleme bei Metallen hervorging (wenn auch Weibull später seine Anschauungen auf das Gebiet der Textilfasern übertragen hat); die Scheidung zwischen Reck- und Verstreckvorgang und dem eigentlichen Bruchvorgang, die auf dem Gebiet der Fasern (besonders der synthetischen) viel klarer als auf dem Gebiet der Metalle möglich ist, wird nicht deutlich genug herausgestellt: so kommt es, daß die heute schon ein Vierteljahrhundert alte, an sich gewiß sehr verdienstvolle Marksche Konzeption, welche den Bruch einer Faser als das Ergebnis lediglich des Abgleitens von Makromolekülketten (damals Mizellen genannt) aneinander betrachtet, eigentlich (unausgesprochen) noch fast allen Gedankengängen zugrundegelegt wird, während heute doch schon mehrfach Argumente dafür vorliegen, daß beim Bruch von Fasern ein Zerreißen von Makromolekülketten stattfindet. Vielleicht könnten in künftigen Auflagen, die man einem Werk von diesem Format gerne wünscht, auch die vorstehend kurz gestreiften Probleme in die Diskussionen mit einbezogen werden.

Solche Betrachtungen sollen dem hohen Wert, den der vorliegende 4. Band besitzt, und der Bedeutung, die er beanspruchen darf, keineswegs Abbruch tun. Die Behandlung des Problems der Reißfestigkeit befindet sich ja noch im vollen Fluß, und es ist daher auch dann wertvoll, dieses Problem in einem einheitlichen Bild darzustellen, wenn dieses Bild notgedrungen schon deswegen etwas einseitig bleiben muß, weil z. B. die Zusammenhänge zwischen Reißfestigkeit und chemischem und photochemischem Abbau fast nicht berührt werden. Schon allein die Sammlung und Sichtung der ungeheuren auf dem Gebiet der technischen Eigenschaften makromolekularer Werkstoffe vorliegenden Literatur und ihre geordnete Darstellung ist ein großes Verdienst.

Beschränkt man entsprechend dem Obertitel des Buches die Thematik auf das Gebiet der Physik, so darf das Buch als eine wohlgelungene Lösung der Aufgabe angesehen werden, die Herausgeber und Verfasser sich gestellt haben, und es unterliegt keinem Zweifel, daß das Buch für den Fachmann, der sich mit makromolekularen Werkstoffen befaßt, eine höchst erfreuliche Möglichkeit bedeutet, sich rasch und umfassend über den augenblicklichen Stand der Probleme seines Spezialgebietes zu orientieren und den Zugang zu der weitverzweigten Literatur leicht zu finden.

Die äußere Ausstattung durch den Verlag Springer ist, wie gewohnt, hervorragend, wenn man auch ein etwas helleres Papier vielleicht lieber sähe.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

The Chemistry and Reactivity of Collagen (Chemie und Reaktionsverhalten des Kollagens). Von K. H. Gustavson-Stockholm. IX, 342 Seiten mit 46 Abbildungen und 37 Tabellen (New York 1956, Academic Press. Inc.) Preis: geb. $ 8,—.

Wer dem Ursprung der Wortbildung „Kolloid" (= leimähnlich) nachgeht, der begegnet früher oder später dem Wort „Kollagen". Mit ihm bezeichnet man das Material, aus dem tierischer Leim gewonnen werden kann, der bekanntlich zum Prototyp für Stoffe mit kolloidem Verhalten wurde. Kollagen ist ein Gerüstprotein, das sich zu einem erheblichen Anteil am Aufbau des tierischen und menschlichen Körpers beteiligt. Das äußere Körperintegument, die Wandungen des Magen-Darm-Kanals, ferner Sehnen und Knochen sind aus Kollagen aufgebaut, um nur die wichtigsten Vorkommen des Kollagens im Tierkörper zu nennen. Infolgedessen war Kollagen lange Zeit nur ein Gegenstand der biologisch-anatomischen Forschungsrichtung. Seitdem jedoch in den 20er Jahren im Laboratorium von R. O. Herzog in Berlin die ersten röntgenographischen Untersuchungen von Biostrukturen durchgeführt wurden, wobei es sich herausstellte, daß kollagene Fasern ein geordnetes Molekülgitter besitzen, hat sich besonders die Eiweißforschung des Kollagens angenommen. Seit etwa 10 Jahren sind die kollagenen Fasern zu einem dankbaren Studienobjekt der Elektronenmikroskopie geworden.

Andererseits ist Kollagen ein nicht unwichtiges Ausgangsmaterial für verschiedene industrielle Prozesse und wurde als solches ebenfalls eingehend durchforscht. Daß man aus dem Kollagen der Tierhaut und der Tierknochen Gelatine und Leim auskochen kann, ist bereits gesagt worden. Die Bedeutung dieses Prozesses geht daraus hervor, daß die gesamte Foto- und Filmindustrie nach wie vor auf Gelatine als Trägerin der lichtempfindlichen Schicht angewiesen ist. Nicht weniger wichtig ist die chemische Umwandlung des kollagenen Fasergeflechtes der tierischen Haut in eine fäulnisempfindliche Trockenform, die im Gegensatz zu Pergament eine ähnliche Verschiebbarkeit der einzelnen Faser beibehält, wie sie die lebendige Haut besitzt. Diese Umwandlung ist der Kernprozeß der Lederherstellung. Schließlich sei auch noch erwähnt, daß seit Jahrzehnten Kollagen auch zu Kunstmembranen und Kunstfasern von großer wirtschaftlicher Bedeutung verarbeitet wird.

Daß das Kollagen bisher noch keine seiner Bedeutung entsprechende monographische Darstellung gefunden hat, erscheint überraschend, da doch andere Proteine, etwa das Keratin in Form der Wolle, das Milchkasein, die Bluteiweißkörper usw. längst in geschlossenen Buchdarstellungen behandelt worden sind. Das Fehlen eines Buches mit dem Titel „Kollagen" ist aber wohl gerade mit der Vielseitigkeit der Aspekte zu erklären, von denen aus dieser Eiweißkörper betrachtet und bearbeitet wird. Man sieht ein, daß ein Autor allein schwerlich in der Lage sein wird, allen diesen Aspekten zu genügen.

K. H. Gustavson hat sich mit dem Kollagen in erster Linie von dem Standpunkt des Gerbereiwissenschaftlers auseinandergesetzt, der an den chemischen Veränderungen des Kollagens im Laufe der Lederfabrikation interessiert ist. Wenn Gustavson von Kollagen spricht, denkt er ausschließlich an das Fasergeflecht der Tierhaut. Wie der Titel sagt, ist die spezielle Chemie und das chemische Reaktionsverhalten des Kollagens, unabhängig

von seiner morphologischen Erscheinung, der eigentliche Gegenstand dieses Buches. Fragen der Morphologie und Histologie, die mikroskopische, röntgen- und elektronenoptische Untersuchung der Feinstruktur usw. werden nur kurz in den einleitenden Kapiteln behandelt. Unter Chemie versteht der Autor zunächst die Zusammensetzung aus Aminosäuren und deren vermutliche Aufeinanderfolge in den Polypeptidketten des Kollagens. In zweiter Linie ist damit die Verknüpfung vieler Polypeptidketten durch chemische Kräfte zu einem geordneten Molekülgitter gemeint. Der Hauptnachdruck wird jedoch auf das chemische Reaktionsverhalten des Kollagen gelegt. Eine ausführliche Behandlung erfährt die Einwirkung von Säuren und Basen, welche eine starke Quellung hervorrufen. Mit der Einwirkung dieser pH-ändernden Elektrolyte hängt das Problem des isoelektrischen Punktes zusammen. Unter dem Stichwort „lyotrope Effekte" wird die Einwirkung von Neutralsalzen und auch von Nichtelektrolyten beschrieben, die ebenfalls Quellungen hervorrufen können, jedoch solche von anderer Art als mit Säuren und Basen erzielt werden. Ein weiterer umfangreicher Abschnitt beschäftigt sich mit dem Schrumpfverhalten des Kollagens bei feuchter Erhitzung und den Einflüssen, welche dieser thermischen Denaturierung entgegenwirken. Hierzu gehören in erster Linie Gerbstoffe, d. h. solche Stoffe, welche eine Quervernetzung der Polypeptidketten innerhalb der Faserstruktur herbeiführen. Ein weiteres Kapitel behandelt die Möglichkeit, bestimmte reaktive Gruppen im Kollagen auf chemischem Wege auszuschalten, sei es durch Abbau, sei es durch Blockierung, um so den Mechanismus der Gerbreaktion besser studieren zu können. Es wird auch die Einwirkung von proteolytischen Fermenten auf Kollagen und der Prozess der Umwandlung in Gelatine kurz behandelt.

An vielen Stellen kann sich der Autor auf eigene Forschungsergebnisse berufen. Jedes einzelne Kapitel ist mit einer umfangreichen Liste der daselbst zitierten Literaturstellen versehen.

K. H. Gustavson hat sich mit dieser sorgfältigen Zusammenstellung dessen, was über die chemische Reaktionsweise des Kollagens bekannt ist, zweifellos ein großes Verdienst und den Dank aller derer erworben, die sich mit dem Kollagen beschäftigen. A. Küntzel (Darmstadt)

The Strengths of Chemical Bonds (Trennungsenergie und Bindungskonstante). Von L. Cotrell-Stevenston. VIII, 310 Seiten. (London 1954, Butterworths Scientific Publications). Preis: geb. 30 s.

Der Verfasser dieses Buches hat zweifellos recht, wenn er im Vorwort feststellt, daß in Anbetracht der zahlreichen theoretischen Arbeiten, die z. Zt. über Probleme der Molekülstruktur und der Reaktivität ausgeführt werden, eine Darstellung der experimentellen Methoden zur Bestimmung der wichtigen Bindungsgrößen: Trennungsenergie und Bindungskonstante und ihre Ergebnisse dringend benötigt wird. Es ist ihm gelungen, die hier bestehende fühlbare Lücke in der Literatur durch eine ausgezeichnete Darstellung zu schließen.

Das Buch wird eingeleitet durch ein Kapitel, in dem der Begriff der Trennungsenergie klargestellt wird.

Es schließen sich drei Kapitel an, in denen die Bestimmung von Trennungsenergien aus Gleichgewichtsmessungen mit kinetischen Methoden und mit Elektronenstoßmethoden und spektroskopischen Methoden behandelt wird.

Im nächsten Kapitel werden die Begriffe der energetischen Bindungskonstante erklärt und die Methoden zur Bestimmung dieser Größe erläutert.

Die Gegenstände der beiden folgenden Kapitel sind die Bildungswärmen organischer Verbindungen und die Bildungswärmen anorganischer Verbindungen sowie die atomaren Bildungswärmen der Elemente in den Normalzuständen.

Zwei weitere Kapitel bringen die vorliegenden Ergebnisse über Trennungsenergien und Bindungskonstanten.

Im letzten Kapitel wird der Zusammenhang der Kraftkonstanten, der Ionisierungsenergie, der Polarität und der Bindungslänge mit den energetischen Bindungsgrößen dargestellt.

Der Umstand, daß 584 Literaturstellen zitiert werden, läßt erkennen, daß der Verfasser sich sehr viel Mühe gegeben hat, ein möglichst vollständiges Bild zu entwerfen. Neben der Vollständigkeit hat das Buch den großen Vorteil, gut lesbar zu sein. Es wird ohne Zweifel dazu beitragen, daß in Zukunft die nach der Meinung des Referenten allzu sehr ins Kraut geschossenen theoretischen Spekulationen über Bindungsfragen mehr als bisher mit den experimentellen Tatsachen konfrontiert werden können.

Abschließend kann festgestellt werden, daß Herr Cotrell all denjenigen, für die das Problem der chemischen Bindung ein zentrales Problem der Chemie ist, mit seinem Buch ein freudig begrüßtes Geschenk gemacht hat.

H. Hartmann (Frankfurt/M.)

Kalorimetrische Methoden zur Bestimmung chemischer Reaktionswärmen. Von W. A. Roth-Braunschweig und F. Becker-Saarbrücken. (Verfahrens- und Meßkunde der Naturwissenschaft.) IV, 116 Seiten mit 51 Abbildungen (Braunschweig 1956, F. Vieweg & Sohn). Preis: kart. DM 12,80.

Die gut 100 Seiten dieses Buches geben einen lückenlosen Überblick über die Kalorimetrie von Reaktionswärmen. Die einzelnen (klassischen und modernen) Kalorimetertypen werden beschrieben und ihre Vorteile und Nachteile klar gegeneinandergestellt. Dabei sind die bis ins einzelne gehenden experimentellen und meßtechnischen Hinweise besonders wertvoll. Man erfährt stets, wann und warum eine spezielle Arbeitsweise oder konstruktive Besonderheit angebracht ist, so daß man auch für Sonderfälle großen Nutzen aus dem Buch ziehen kann.

Besondere Abschnitte sind der Temperaturmessung und -regelung, der Kalibrierung von Kalorimetern und den Korrekturen für Wärmeaustausch-Vorgänge gewidmet.

Eingehende Berücksichtigung finden die zu wachsender Bedeutung gelangten thermokinetischen Arbeitsmethoden, die neben der Wärmetönung einer Reaktion auch ihren zeitlichen Ablauf erfassen. An ausführlich beschriebenen modernen Anlagen dieser Art werden die dabei auftretenden besonderen Probleme deutlich gemacht. Auch die umfangreichen elektronischen Einrichtungen solcher Apparaturen werden in ihrer Wirkungsweise geschildert. In Verbindung damit wird auf die Möglichkeiten und die Vorzüge der modernen vollautomatischen (registrierenden) Kalorimeter eingegangen.

Der Text wird durch zahlreiche Abbildungen und ein ausführliches Literaturverzeichnis vorteilhaft ergänzt. Auch der in kalorimetrischen Arbeiten weniger bewanderte Leser kann nach der Lektüre

des Buches ein für seinen Fall geeignetes Kalorimeter entwerfen. Darüber hinaus kann das Buch jedem empfohlen werden, der sich über die moderne Entwicklung und die heutzutage erreichte Leistungsfähigkeit der Kalorimetrie einen wirklichen Überblick verschaffen will.

W. Schmitz (Frankfurt a. M.)

Chemische Technologie, Band 4: Organische Technologie II. Von K. Winnacker-Frankfurt/M. und E. Weingärtner-Rodenbach. XXVIII, 1191 Seiten mit 235 Abbildungen und 240 Tabellen (München 1954, Carl Hanser Verlag). Preis: geb. DM 95,50.

Der nun vorliegende umfangreiche Band enthält eine Reihe der wichtigsten und insbesondere für den Leser dieser Zeitschrift interessantesten Kapitel. Es werden – durchweg von besten Kennern der einzelnen Gebiete – behandelt: Aromatische Zwischenprodukte, organische Farbstoffe, deren Anwendung und Eigenschaften, Textilhilfsmittel und Waschrohstoffe einschließlich Seifen (100 S.), Bleichen, Explosivstoffe, Terpene-Kampfer; Fabrikation photographischer Filme, Platten und Papiere. Lederherstellung, Kunststoffe (82 S.); Kautschuk (92 S.); Silicone, Lackstoffe, Nahrungs- und Genußmittel, Stärke und deren Derivate, Zuckerfabrikation, chemische Schädlingsbekämpfung und schließlich die Arzneimittel: ein erstaunlich vielseitiger Inhalt selbst für die rund 1200 Seiten dieses Buches. Es ist den Verfassern fast überall gelungen, ein klares, konzentriertes Bild zu geben. Hierzu die übersichtlichen Stammbäume, wie sie z. B. im Kapitel über die aromatischen Zwischenprodukte besonders zahlreich enthalten sind (z. B. Toluol und seine Folgeprodukte), kurze, klare und meist das Wesentliche wirklich vermittelnde Beschreibung der Verfahrensgänge unter Beigabe guter Skizzen, Kurven und Tabellen. Sollte das Werk einen endlichen Umfang behalten, so konnten viele, auch zum Teil gerade grundlegende Dinge nur eben angerührt werden. Nur an ganz wenigen und subjektiv herausgegriffenen Beispielen mag Näheres besprochen werden. So findet man z. B. über das ϱ-Potential in dem Kapitel über die physikalische Chemie der kapillaraktiven Verbindungen (S. 244–259) nur wenig vermerkt, so daß das Wesen dieser Größe und ihr Meßverfahren nicht deutlich werden. In einer Fußnote aber ist auf gute Lehr- und Handbuchliteratur hingewiesen. Dies wird man unbedingt billigen. Der Kolloidchemiker braucht keine näheren Ausführungen. Wer den Begriffen der Kolloidchemie fremd gegenübersteht, wird veranlaßt, sich aus guten Quellen zu belehren. (Leider fehlt bei der Erwähnung des „K-Wertes" beim künstlichen Kautschuk ein solcher Hinweis.) An einigen Stellen erführe man gern mehr (z. B. im Abschnitt Mikroskopie, Zahlenwerte über die Grenzen des Auflösungsvermögens photographischer Schichten). Oder man mag bedauern, daß über die Struktur der festen Seifen nicht mehr gesagt wird. Man muß sich aber bewußt sein, daß man dann eben auf anderes verzichten müßte.

Im ganzen gesehen, muß man Verfassern und Herausgebern außerordentlich dankbar sein für die ungewöhnliche Fülle an Informationen, die auch dieser Band vermittelt. Liest man das Werk aufgeschlossenen Sinnes, so wird man immer wieder wertvollste Anregungen erhalten für eigene Überlegungen gerade aus Kapiteln über Gebiete, auf denen man selbst nicht spezialisiert ist.

Dieser Band enthält eine Darstellung wichtigster Gebiete der kolloidchemischen Technologie. Sollte auch mancher Leser die kolloidchemischen Gesichtspunkte mehr hervorgehoben wünschen, so wird er doch dankbar sein, daß er eine solche Fülle von Tatsachen und wertvollsten technischen Erfahrungen vermittelt bekommt. Vielleicht nimmt heute im Bestreben, übergeordnete Gesichtspunkte zu finden, die Spekulation manchmal einen zu großen Raum ein, und das gerade auf Gebieten, deren restlose theoretische Durchdringung heute noch nicht möglich ist. Hier wird als Heilmittel das nahrhafte, gesunde Schwarzbrot der Tatsachen gereicht, an denen man seine Vorstellungen korrigieren und orientieren kann. Mit dem Erscheinen dieses Bandes liegt das gesamte Werk abgeschlossen vor uns. Es stellt eine Leistung dar, auf die die Verfasser der einzelnen Kapitel ebenso wie die Herausgeber stolz sein können. Sie haben etwas in seiner Art Einmaliges geschaffen und dürfen der Anerkennung und des Dankes aller Leser sicher sein.

H. Kroepelin (Braunschweig)

Principles of Flotation (Grundlagen der Flotation). Von K. L. Sutherland und I. W. Wark-Melbourne. XV, 489 Seiten mit 224 Abbildungen und 57 Tabellen (Melbourne 1955, Australasian Institute of Mining and Metallurgy). 2. Auflage. Preis: geb. $ 4.—.

Es ist sehr zu bedauern, daß in Deutschland die Grundlagenforschung auf dem Gebiete der Flotation seit etwa 15 Jahren so gut wie eingeschlafen ist, während bis dahin in der deutschen wissenschaftlichen Literatur ein lebhafter, manchmal sogar sehr temperamentvoller Gedankenaustausch über ihre Probleme an der Tagesordnung war. Der Ref. denkt u. a. noch mit Vergnügen an jene Mensur, die er vor 20 Jahren gegen Wo. Ostwald und dessen „triphile" Deutung der Wirkungsweise der Flotations-Sammler in den Blättern dieser Zeitschrift ausgetragen hat! Der Krieg und die hauptsächlich auf den technischen Wiederaufbau gerichteten Sorgen der Nachkriegszeit haben später ein Wiederaufleben dieser Forschung so sehr behindert, daß weder aus den Instituten der Hochschulen, noch aus den Laboratorien der Industrie Arbeiten von wissenschaftlicher Bedeutung publiziert werden konnten. Im Auslande dagegen – besonders in den U.S.A. und Australien – hat die Arbeit während dieser Zeit nicht geruht und manche neue, wichtige Erkenntnis gebracht. Es dürfte ja auch wenig andere Verfahren geben, die eine solche Fülle des Interessanten bieten und bei denen noch solch viele Probleme der Lösung harren, wie das der Erzaufbereitung durch Flotation, einem Verfahren, das darauf beruht, daß durch homöopathische Mengen von Reagentien die Grenzflächenkräfte von Mineralpartikeln auswählend so beeinflußt werden können, daß in einem fortlaufenden Verfahrensgange die Trennung und aufeinanderfolgende Gewinnung hochwertiger Konzentrate, z. B. von Bleiglanz, Zinkblende und Pyrit unter Abscheidung der sie begleitenden Gangart möglich wird. Aber, nicht nur fast die gesamte Förderung der Welt an Buntmetallerzen, sondern auch leichtlösliche Salzgesteine – Sylvinite und Hartsalze – werden heute nach diesem Verfahren im Maßstabe Tausender von Tonnen täglich ohne Aufwand von Wärme in ihre Komponenten zerlegt und zu hochwertigem Kaliumchlorid verarbeitet, während die alten Löseverfahren mit ihrem großen Wärmebedarf mehr und mehr an Bedeutung verlieren. Viele dieser

Verfahren verdanken ihren Erfolg der Empirie, dem „patient trial"; die Kenntnis der physikalisch-chemischen Grundursachen würde deshalb zu ihrer Vervollkommnung und zur Rationalisierung der Betriebe wesentliches beitragen können.

Einen neuen und besonders wertvollen Anreiz, mit solchen Forschungen auch in Deutschland wieder zu beginnen, bietet die neue, kürzlich erschienene Ausgabe der „Principles of Flotation", die aus der Zusammenarbeit von Ian William Wark, dem Autor des im Jahre 1938 unter demselben Titel erschienenen Buches, und seines engsten Mitarbeiters in der Division of Industrial Chemistry der australischen Forschungs-Organisation in Melbourne, K. L. Sutherland, hervorgegangen ist. Dieses Werk bietet auf der Grundlage von 560 Arbeiten, welche die wichtigsten Ergebnisse der internationalen, besonders auch der deutschen Forschung vom Anbeginn wissenschaftlicher Untersuchungen des Flotationsvorganges bis zu der Literatur des Jahres 1955 umfassen und hier von hoher Warte diskutiert werden, einen lückenlosen und eindrucksvollen Gesamtüberblick der bisher geleisteten Arbeit, einen Fortschrittsbericht, der gleichzeitig auch erkennen läßt, an welchen Stellen neue Forschungsarbeit mit Aussicht auf Erfolg angesetzt werden kann. Auf die Besprechung maschineller Anordnungen zur technischen Durchführung des Verfahrens ist dabei, wie in der ersten Ausgabe, bewußt verzichtet worden; der hierfür Interessierte wird auf die guten deutschen und angelsächsischen Handbücher verwiesen. Dafür werden aber die physikalisch-chemischen Grundlagen des Verfahrens, das Zustandekommen der Adsorption an den Grenzflächen Flüssigkeit/Gas und Flüssigkeit/Mineral, die Messung des Randwinkels und die Anwendung der qualitativen Beobachtung des Haftens von Luftblasen an Mineralien zur Abgrenzung der Gebiete, innerhalb derer Flotation möglich ist, der Einfluß der echten Kolloide und der kolloidalen Schlämme auf das Ergebnis des Verfahrens um so eingehender behandelt. Ein Kapitel ist der Kinetik, ein anderes ganz dem Einflusse elektrischer Ladungen an Grenzflächen, der Flotation am isoelektrischen Punkte, dem elektrochemischen und dem elektrokinetischen (ζ) Potential gewidmet. Es werden auch Methoden zur Durchführung auswertbarer Kleinversuche mit dem Schüttelzylinder und dem Hallimond-Rohr so besprochen, daß sie ohne Schwierigkeit durchgeführt werden können.

Kurz – dieses Werk kann dem auf diesem Gebiete Forschenden nur aufs wärmste empfohlen werden. Sein Studium wird, wie der Ref. hoffen möchte, bei vielen das Interesse an der Flotation von neuem wecken, ihnen ein zuverlässiger Mentor bei der Arbeit sein und so zu einem Wiederaufleben der Grundlagenforschung auf diesem interessanten und wichtigen Gebiete in Deutschland beitragen. Es sollte deshalb in keiner Bibliothek der Hochschulen und der industriellen Forschungslaboratorien fehlen.

Ph. Siedler (Frankfurt a. M.)

Physical Techniques in Biological Research (Physikalische Methoden in der Biologie). Herausgegeben von G. Oster-Brooklyn und A. W. Pollister-New York.

Vol. 1: Optical Techniques (Band 1: Optische Methoden). XIII, 564 Seiten mit 188 Abbildungen und 10 Tabellen (New York 1955, Academic Press, Inc.). Preis: geb. $ 13.50.

Da die Biologen in immer größerem Maße dazu übergehen müssen, physikalische und physikalisch-chemische Methoden bei ihren Untersuchungen zu benutzen, soll die geplante Buchreihe, von der der 1. Band vorliegt, dazu dienen, ihnen die wichtigsten Methoden nahezubringen. Hierbei wird, wie der Titel sagt, der Hauptwert auf das wirkliche Erlernen der Technik gelegt; daher sind die einzelnen Kapitel des Buches von Experten geschrieben, die mit dieser Technik wirklich vertraut sind.

Der 1. Band behandelt optische Methoden in folgenden Abschnitten: 1. Photochemie und Lumineszenz (J. L. Rosenberg), 2. Lichtstreuung (G. Oster), 3. Absorptions-Spektroskopie (C. F. Hishey), 4. Ultraviolett-Absorptions-Spektrophotometrie (J. F. Scott), 5. Ultrarot-Spektrophotometrie (C. Clark), 6. Das Licht-Mikroskop (C. Martin), 7. Phasen- und Interferenz-Mikroskopie (H. Osterberg), 8. Doppelbrechung und Dichroismus (G. Oster), 9. Elektronenmikroskopie (V. E. Coslett).

Man findet aber nicht nur die für das experimentelle Arbeiten so außerordentlich wichtigen methodischen Kniffe; jedem Kapitel ist eine Einführung in die Theorie vorangestellt, die allerdings in manchen Kapiteln den größten Raum ausfüllt.

Das Buch ist ein wertvoller Helfer nicht nur für Biologen sondern auch für alle, die sich mit dem Verhalten biologischen Materials beschäftigen und sich bestimmte Praktiken aneignen wollen, die ihnen nicht geläufig sind.

J. Stauff (Frankfurt a. M.)

Gundlagen der allgemeinen Vitalchemie in Einzeldarstellungen. Herausgegeben von H. Linser-Linz.

Band 1: Die physikalische Grundlage des lebenden Systems: Atom und Molekül. VIII, 201 Seiten mit 97 Abbildungen und 25 Tabellen (Wien und Innsbruck 1955, Urban & Schwarzenberg). Preis: kart. DM 32,—.

Band 2: Die physikalisch-chemischen Grundlagen des lebenden Systems. I. Die Vereinigung von Molekülen zu Ordnungszuständen. VI, 136 Seiten mit 63 Abbildungen und 46 Tabellen (Wien und Innsbruck 1956, Urban & Schwarzenberg). Preis: kart. DM 31,—.

Im Zuge der allgemeinen Tendenz der Biologie, sich eingehender mit den physikalischen und chemischen Grundvorgängen des Lebens zu beschäftigen, ist der Gedanke aufgetaucht, dasjenige, was der Biologe an theoretischen Grundlagen von Physik und Chemie braucht, in einem Sammelwerk zusammenzustellen. An sich mutet das etwas merkwürdig an, glauben doch die Biologen anscheinend selbst, daß sie diese Grundlagen in der bestehenden Literatur nicht finden, – oder sollten diese in der Darstellungsweise ihrem Denken zu wenig entgegenkommen, mit anderen Worten, sollten sie zu schwer verständlich sein? Der Referent möchte beinahe das letztere glauben und doch wieder in Zweifel ziehen, denn der 1. Band des vorliegenden Werkes behandelt die Eigenschaften der Atome (K. Kaindl) in einer Weise, wie es etwa in einem allerdings sehr guten Buch für höhere Schulen geschieht. Diese Grundlagen sollen deswegen nahe gebracht werden, weil lebende Materie letzten Endes aus Atomen und Molekülen besteht. Nach den Atomen werden die Moleküle, bei ihnen vor allem das Problem der chemischen Bindung, in engster Anlehnung an Hellmanns Einführung in die Quantenchemie (Leipzig-Wien 1937), behandelt. Hier hat man wieder den Eindruck, daß an die Abstrahierfähigkeit

der Biologen erhebliche Anforderungen gestellt werden, erheblichere als sie etwa von gleichartigen einführenden Werken der bestehenden Literatur gefordert werden.

Der 2. Band enthält eine ausführliche Theorie der zwischenmolekularen Kräfte. Dann folgen, wieder im Schulbuchstil, einige Gesetze der Gase, Strukturtypen der Kristalle, etwas über Flüssigkeiten und Lösungen, Oberflächenerscheinungen und nicht ganz 3 Seiten über den kolloiden Zustand, – obwohl sich die ganze Vitalchemie eigentlich in kolloidem Zustand abspielt! (K. Kaindl und St. Hölzel).

Es folgt ein Abschnitt über Reaktionskinetik (St. Hölzel), dem man gewisse Erfahrungen des Verfassers anmerkt und der in den gesteckten Rahmen gut hineinpaßt. Obwohl die Eigenschaften der Enzyme erst in einem späteren Band abgehandelt werden sollen, ist es wieder ein Mangel, auf die formelle Reaktionskinetik der Enzyme zu verzichten, denn das ist die Kinetik, mit der die Biologen, wenn überhaupt, in Berührung kommen.

Erstaunlich ist, daß der Herausgeber glaubt, auf jegliche Thermodynamik verzichten zu können. (Es findet sich in den Ankündigungen kein Hinweis dafür, daß diese in den folgenden Bänden noch behandelt werden soll.) Nach der Erfahrung des Referenten im Hochschulbetrieb ist die Thermodynamik das, was den Biologen begrifflich die meisten Schwierigkeiten macht, andererseits aber auch das, was dankbar zur Beherrschung eigener Probleme aufgegriffen wird, wenn es einmal verstanden worden ist. Oder sollte der Herausgeber der Ansicht sein, thermodynamische Ergebnisse seien in der Vitalchemie überflüssig?

Die bisher vorliegenden 2 Bände enthalten in Teilgebiete der Physik und Physikalischen Chemie einführende Artikel für Studenten der Biologie, die von diesen sicher sehr begrüßt werden. Physiker und Chemiker sehen nun erwartungsvoll den weiteren Bänden entgegen, aus denen – dem einführenden Wort des Verfassers entsprechend – sie etwas lernen können.

J. Stauff (Frankfurt a. M.)

Simposio Internazionale di Chimica Macromolecolare, Milano-Torino, 26 settembre–2 ottobre 1954. (Internationales Symposion der Makromolekularen Chemie, Mailand-Turin, 26. 9.–2. 10. 1954 im Rahmen der Internationalen Union für Reine und Angewandte Chemie) Referate und Vorträge. 954 Seiten mit zahlreichen Abbildungen und Tabellen. (New York 1956, Interscience Publishers. Inc.) Preis: geb. $ 19.20.

Es ist sehr zu begrüßen, daß der Bericht über die Turiner und Mailänder Tagung so ausführlich und gut illustriert in Buchform gegeben wird. Dieses auf dem Kontinent verhältnismäßig selten geübte Verfahren dürfte in Anbetracht der Bedeutung, die der Tagung und insbesondere einzelnen Vorträgen zukommt (siehe besonders den Vortrag von Natta über isotaktische Makromoleküle), als angemessen zu betrachten sein.

Themen der Tagung waren die Bildung und Umwandlung von Makromolekülen, Polymerisationsvorgänge unter besonderer Berücksichtigung der Pfropfpolymerisation, Zusammenhänge zwischen Kristallinität und Umwandlungspunkten, die Bestimmung von Molekulargewichten nach der Methode des Gewichtsmittels und von Molekulargewichtsverteilungen. Außer den rein synthetischen Makromolekularen, von denen das Polyvinylchlorid Thema einer Reihe von Vorträgen war, wurden insbesondere auch Zellulose und ihre Derivate sowie Proteine behandelt. Mehrere Vorträge befaßten sich mit der Überführbarkeit der makromolekularen Verbindungen in die Faserform.

Trotz einer Fülle von bemerkenswerten und neuartigen Beiträgen, z. B. über farbstoffsensibilisierte Photopolymerisation (Mark), Nitroäthylenpolymerisation (Katchalsky), Polymerisation im festen Zustand mit Hilfe von Gammastrahlen (Mesrobian), über den Abbau gelöster Makromoleküle durch Röntgenstrahlen (Magat, wobei sich klare Gesetzmäßigkeiten ergeben), Bildung von Blockpolymeren als Folge photolytischer Spaltung von Methylvinylketon (Norrish), über die Bildung von Pfropfpolymeren durch Oxydation von Polystyrolabkömmlingen (Mesrobian; leider nur als Zusammenfassung), Beispiele, die noch beliebig unter Nennung weltbekannter Namen wie derjenigen von Charlesby, Flory, Hess, W. Kuhn und Sadron erweitert werden könnten, bildete doch der Vortrag von Natta über isotaktische Makromoleküle den Höhepunkt der beiden Tagungen und stellt einen Markstein in der Geschichte der makromolekularen Chemie dar; schon allein aus diesem Grund ist diese schöne Vortragssammlung von dauerndem Wert.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

Zur Besprechung eingegangene Bücher

(Besprechung vorbehalten)

van Alphen, J.-Delft, W. J. K. Schönlau-Delft und M. van den Tempel-Delft: **Gummichemikalien.** X, 164 Seiten (Stuttgart 1956, Berliner Union GmbH.) Preis: geb. DM 18,—

ASTM Symposium on Impact Testing. 170 Seiten, 131 Abbildungen und 9 Tabellen (Philadelphia 1956, American Society for Testing Materials). Preis: brosch. $ 3.50.

Fachkonferenz Fasern aus synthetischen Hochpolymeren (Abhandlungen der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin, Klasse für Chemie, Geologie und Biologie, Jahrgang 1955, Heft 6) 182 Seiten mit zahlr. Abbildungen (Berlin 1956, Akademie-Verlag). Preis: kart. DM 20,—.

Gesammelte Abhandlungen des Deutschen Lederinstituts Freiberg/Sa. Heft 13. 91 Seiten, XII Tabellen (Freiberg/Sa. 1956, Deutsches Lederinstitut). Ohne Preisangabe.

Gmelins: **Handbuch der Anorganischen Chemie.** 8. Auflage. **System Nr. 32: Zink. Ergänzungsband.** XXXVI, 1025 Seiten mit 191 Abbildungen (Weinheim 1956, Verlag Chemie). Preis: geb. DM 575,—.

Haase, R.-Aachen: **Thermodynamik der Mischphasen.** Mit einer Einführung in die Grundlagen der Thermodynamik. VIII, 597 Seiten mit 72 Abbildungen (Berlin-Göttingen-Heidelberg 1956, Springer-Verlag). Preis: geb. DM 69,—.

Hershenson, H. M.-East Hertfort, Conn. (USA) [Herausgeber]: **Ultraviolet and Visible Absorption of Spectra.** Index for 1930-1954. XVIII, 205 Seiten (New York 1956, Academic Press, Inc.). Preis: geb. $ 10,—.

Kast, W.-Krefeld: **Feinstruktur-Untersuchungen an künstlichen Zellulosefasern verschiedener Herstellungsverfahren.** Teil II: Der Kristallisationszustand. (Forschungsberichte des Wirtschafts- und Verkehrsministeriums Nordrhein-Westfalen, Nr. 261). 67 Seiten mit 27 Abbildungen und 11 Tabellen (Köln und Opladen 1956, Westdeutscher Verlag). Preis: kart. DM 17,20.

Klare, H.-Teltow-Seehof: **Technologie und Chemie der synthetischen Fasern aus Polyamiden.** 251 Seiten mit 104 Abbildungen (Berlin 1954, Verlag Technik). Ohne Preisangabe.

Klemm, W.-Münster i. W.: **Anorganische Chemie.** (Sammlung Göschen, Band 37) 9. Auflage. 184 Seiten mit 18 Abbildungen (Berlin 1956, Walter de Gruyter & Co.). Preis: brosch. DM 2,40.

Küster, E.-Gießen: **Experimentelle Zellforschung.** Hinweise auf ihre wichtigsten Aufgaben. 3. Auflage von G. Küster-Winkelmann. VII, 73 Seiten. (Jena 1956, Gustav Fischer Verlag). Preis: brosch. DM 6,20.

Le Bras, J.-Paris: **Grundlagen der Wissenschaft und Technologie des Kautschuks.** 408 Seiten, 213 Abbildungen und 47 Tabellen (Stuttgart 1956, Berliner Union GmbH). Preis: geb. DM 36,—.

Liebscher, I.-Heiligendamm und F. Willert, Halle/Saale: **Technologie der Keramik** (Keramisches Schaffen, Band 1). 410 Seiten mit 259 Abbildungen (Dresden 1956, Verlag der Kunst). Ohne Preisangabe.

Lüscher, E.-Lausanne: **Grundlagen für die direkte Auswertung von Emissionsspektren** (Haderts chemisch-technische Taschenbücher, Band 4). 36 Seiten mit 15 Abbildungen (Berlin 1956, Hadert-Lexikon-Verlag). Preis: brosch. DM 4,80

Newman, M. S.-Columbus: **Steric Effekts in Organic Chemistry.** VII, 710 Seiten, 57 Abbildungen und 151 Tabellen (New York 1956, John Wiley & Sons, Inc.). Preis: geb. $ 12.50.

Rosenmund, K. W.-Kiel und H. Vogt-Kiel: **Grundzüge der pharmazeutischen und medizinischen Chemie Teil I,** 3. Auflage. VII, 212 Seiten, 12 Abbildungen (Dresden 1956, Verlag von Theodor Steinkopff). Preis: kart. DM 12,90, geb. DM 14,50.

Stone, K. G.: **Determination of Organic Compounds V.** 233 Seiten, 18 Abbildungen, 17 Tabellen (London 1956, McGraw-Hill). Preis: $ 5.00.

Referate

1. Geschichtliches und Biographisches

Milligan, W. O. und G. S. Mill-Houston, **Colloids and Surface Behavior** (Kolloide und Grenzflächen-Verhalten). (Ind. Eng. Chem. **48**, 602, 1956.) (13 S.)

Zusammenfassende Übersicht über die im Jahre 1955 erschienenen Arbeiten über Kolloide und Grenzflächenverhalten mit Literaturangaben.

J. Stauff (Frankfurt a. M.)

2. Grundwissenschaften

a) Physik

Dragsdorf, R. D. (Massachusetts Inst. of Techn., Cambridge, Mass., USA). **Röntgen-Kleinwinkelstreuung.** (J. Appl. Phys. **27**, 620–626, 1956.)

Die Kleinwinkelstreuung an kolloider Kieselsäure (30, 20, 10 und 5 Gew.-%) zeigt Reflexebenen, deren Winkelposition im Bereich der sehr kleinen Kleinwinkelstreuung mit der Konzentration variiert, jedoch im Bereich der größeren Kleinwinkelstreuung eine Annäherung an die für einzelne Partikel charakteristische Streuung aufweist, die der Theorie von Debye gehorcht.

Die Interpretation der Streuung größerer Partikel (150–500000 Å) nach zwei Theorien (Strahlen- oder Beugungstheorie und Wellen- oder Brechungstheorie) läßt erkennen, daß bei großen Partikeln die geometrische Optik, bei kleineren die Wellentheorie die korrekteren Werte liefert.

J. Rasper (Frankfurt a. M.)

b) Physikalische Chemie

Prins, J. A. und W. Prins-Delft, **Dépolarisation et Intensité de la Lumière Diffusée par les Liquides à Molécules Anisotropes** (Depolarisation und Intensität des von Flüssigkeiten mit anisotropen Molekülen gestreuten Lichtes). (Physica **22**, 576–578, 1956.) (3 S.)

Es wird gezeigt, daß der klassische Cabannes-Faktor bei der Lichtstreuung gut für ein Flüssigkeitsmodell gilt, bei dem eine Wechselwirkung hinsichtlich der Orientierung zwischen benachbarten Molekülen auftritt.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Pinner, S. H. (Tube Investments Research Laboratory, Hinxton Hall, Cambridge, England). **Die Funktionalität in nichtäquivalenten Mischungen.** (J. Polymer Sci. **21**, 153–157, 1956.)

Auf der Grundlage von Carothers Funktionalitätengleichung wird theoretisch abgeleitet, welcher Wert der Funktionalität im Falle einer nichtäquivalenten Mischung aus polyfunktionellen Reaktionskomponenten zukommt. Demnach ist die Funktionalität einer Mischung gleich der zweifachen Totalzahl der Funktionen, die nicht im Überschuß vorhanden sind, dividiert durch die Totalzahl der Moleküle. Die Betrachtungen werden ausgedehnt auf ternäre Mischungen und auf den Prozeß der Gelierung.

J. Rasper (Frankfurt a. M.)

Goldstein, M.-Pittsburgh, **Influence of Anisotropy of Spherolites on Their Light Scattering** (Der Einfluß der Anisotropie von sphärolitischen Kristallen auf ihre Lichtzerstreuung). (J. Polymer Sci. **20**, 413–415, 1956.) (2½ S.)

Der Einfluß der Anisotropie von sphärolitischen Kristallen auf das von ihnen erzeugte Streulicht wurde berechnet, und die Ergebnisse werden hier bekanntgegeben. Letztere zeigen, daß die Streuung eines Systems, dessen optische Parameter sich einigermaßen gut bestimmen lassen, nicht merklich abweicht von derjenigen einer isotropen Kugel, die die gleiche mittlere Polarisierbarkeit besitzt wie das Sphärolit.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Wall, F. T., H. Terayama u. S. Techakumpuch (Noyes Chemical Laboratory, University of Illinois, Urbana, Ill, USA). **Einfluß von Feldstärke und Elektrizitätsmenge auf die Bindung von Gegenionen durch Polyelektrolyte.** (J. Polymer Sci. **20**, 477–484, 1956.)

Die bei der Elektrolyse eines Polyelektrolyten mitgeschleppten Gegenionen können in drei Gruppen unterteilt werden, 1. Ionen, die an starke, ionische Lagen des Polymermoleküls gebunden sind (Ionenpaare), 2. Ionen, die in dem vom spiraligen Polymermolekül eingenommenen Gebiet festgehalten werden, und 3. Ionen, die außerhalb dieses Bereichs durch elektrostatische Kräfte mitgeschleppt werden. Überführungsmessungen an Polyacrylsäure, die durch NaOH teilweise neutralisiert

war, sollten die Frage nach dem Einfluß von Feldstärke und Elektrizitätsmenge auf den scheinbaren Grad der Ionenbindung beantworten. Es wurde gefunden, daß etwa 20% der Gegenionen nur bei schwachem Feld in der das Polymermolekül umgebenden Atmosphäre mitgeschleift werden, während die anderen auch noch bei Feldstärken mitwandern, die sonst die entgegengesetzten Ionen trennen würden. Wie erwartet, ist die scheinbare Festigkeit der Ionenbindung vom Neutralisationsgrad abhängig. J. Rasper (Frankfurt a. M.)

Hayashi, K. u. a. (Faculty of Engineering, Kyoto University, Kyoto, Japan). **Anwendung der Molekular-Orbital-Theorie auf die Reaktivität bei der Radikal-Polymerisation. Teil II.** (J. Polymer Sci. **20**, 537–550, 1956.)

Von den Autoren wurde bereits früher eine Theorie vorgeschlagen, in welcher die Reaktivität durch die Größe der Stabilisierungsenergie ausgedrückt wird, die aus der π-Konjugation zwischen einem Monomer und einem Radikal im Übergangszustand resultiert. In der vorliegenden Arbeit werden die theoretischen Grundlagen dieser Theorie diskutiert und diese auf weitere Probleme der Radikalpolymerisation ausgedehnt, z. B. auf den Zusammenhang zwischen chemischer Struktur und chemischer Reaktivität, die Bevorzugung der Kopf-Schwanz-Konfiguration, die Reaktivität von Initiator-Radikalen, die Alternationstendenz bei der Heteropolymerisation u. a. Schließlich wird die Methode von Hush auf das Problem des Abbruch-Schrittes angewandt.
J. Rasper (Frankfurt a. M.)

Kern, R. J. (Research and Engineering Division Monsanto Chemical Company, Dayton 7, Ohio, USA). **Einfluß der Komponenten bei der Phasentrennung in Systemen: Polymer-Polymer-Lösungsmittel.** (J. Polymer Sci. **21**, 19–25, 1956.)

An Hand des Phasendiagramms eines ternären Systems (Polystyrol-Poly-p-Chlorostyrol-Benzol) werden die Möglichkeiten der exakten Beurteilung solcher Systeme aufgezeigt und die hieraus gewonnenen Erkenntnisse auf die Probleme der Phasentrennung angewandt, wobei auf den Einfluß von Lösungsmittel, Substituenten und Temperatur auf die Phasentrennung eingegangen wird. Die experimentellen Untersuchungen erstrecken sich vor allem auf das System Polystyrol-Polymethylmethacrylat in 16 untersuchten Lösungsmitteln.
J. Rasper (Frankfurt a. M.)

Zimm, B. H. und J. L. Lundberg (General Electric Research Laboratory, The Knolls, Shenectady, N. Y., Bell Telephone Laboratories, Inc., Murray Hill, N. J.). **Die Sorption von Dämpfen durch Hochpolymere.** (J. Phys. Chem. **60**, 425–428, 1956.)

An Hand der Daten von drei Systemen: Wasser-Kollagen, Benzol-Kautschuk und Toluol-Polystyrol, wird die Sorption von Flüssigkeiten durch Polymere diskutiert. Einige Alternativen zu der Behandlung dieses Problems nach Flory, Huggins und Guggenheim werden geprüft; hierbei wird gefunden, daß für Kohlenwasserstoff-Systeme, nicht dagegen z. B. für Wasser-Kollagen, eine einfache „fest Platz"-Theorie hinreichend ist. Zur Beschreibung aller drei Systeme muß dagegen eine exakte „clustering Theorie" angewandt werden, welche auf der statistischen Mechanik der Fluktuation basiert. Die entsprechenden Formeln werden entwickelt.
W. Krull (Berlin-Dahlem)

Martin, G. M., S. S. Rogers u. L. Mandelkern (National Bureau of Standards, Washington 25, D. C., USA). **Volumen-Temperatur-Beziehungen bei amorphen Polymeren in einem ausgedehnten Temperaturbereich.** (J. Polymer Sci. **20**, 579–581, 1956.)

Zur Klärung der Frage, in welchem Temperaturbereich die lineare Volumen-Temperatur-Beziehung – sowohl im flüssigen als auch im glasigen Zustand – erhalten bleibt, werden eine Molekulargewichtsfraktion von Polystyrol und eine von Polymethylmethacrylat nach zwei verschiedenen Methoden untersucht, welche sich von —180° bis 180° erstrecken. Es wird eine graphische Darstellung der spezifischen Volumina gegen die Temperatur gegeben, und die Möglichkeit der Bestimmung des Glaspunktes hieraus sowie die thermodynamischen Zusammenhänge werden diskutiert.
J. Rasper (Frankfurt a. M.)

Marmasse, C.-Paris, **Elements de la Théorie Thermodynamique des Macromolécules-Polyelectrolytes. I. Théorie Scalaire des Macromolécules en Solution Diluée** (Elemente der thermodynamischen Theorie makromolekularer Polyelektrolyte. I. Skalare Theorie der Makromoleküle in verdünnter Lösung). (J. Chim. Phys. **53**, 501, 1956.) (4½ S.)

Die Theorie basiert auf der Geometrie des Moleküls. Der Prozeß der Ionisation, durchgeführt mittels elementarer Schritte, führt zu den thermodynamischen Funktionen unter allgemeiner Verwendung der Verteilungsfunktionen. Auf Grund des thermodynamischen Modells der Lösung wird eine erste Näherung gefunden für das Potential an einem beliebigen Punkte der Lösung.
J. Rasper (Frankfurt a. M.)

Kok, B. (T.N.O. Solar Energy Project, Laboratory for Plant Physiology, Agricultural University, Wageningen, Niederlande). **Inhibierung der Photosynthese durch intensives Licht.** (Biochim. Biophys. Acta **21**, 234–244, 1956.)

Bei starker Belichtung wird der Mechanismus der Photosynthese zerstört. Dieser Vernichtung wirken regenerierende Dunkelreaktionen entgegen. Der Reaktionsverlauf der Photo-Inhibierung erfolgt nach der ersten Ordnung, und zwar sowohl hinsichtlich der Quantenausbeute, wie auch der Geschwindigkeit der photosynthetischen Sättigung; er ist kaum temperaturabhängig. Es ließ sich zeigen, daß eine photochemische Inaktivierung des Pigmentkomplexes eintritt.
E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Hooyman, G. J. (Inst. voor Theoretische Fysica der Rijksuniversiteit te Utrecht, Niederlande). **Thermodynamik der Diffusion in Multikomponenten-Systemen.** (Physica **22**, 751–759, 1956.)

Die phänomenologische Beschreibung der Diffusion in isotropen Mischungen wird abgeleitet aus dem Ausdrucke für die Entropieerzeugung und den Beziehungen zwischen den Diffusionskoeffizienten, wie sie sich aus der Onsagerschen Theorie ergeben. Die Ergebnisse gelten für ternäre Mischungen.
E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Hooyman, G. J. (Inst. voor Theoretische Fysica der Rijksuniversiteit te Utrecht, Niederlande). **Thermodynamik der Sedimentation in paucidispersen Systemen.** (Physica **22**, 761–769, 1956.)

Die Sedimentation in paucidispersen ungeladenen Systemen wird mit Hilfe der Thermodynamik der

irreversiblen Prozesse behandelt, wobei für die Sedimentationsgeschwindigkeiten einige vereinfachte Annahmen gemacht werden. Die Ergebnisse gelten speziell für ternäre ideale Mischungen, und die Sedimentations- werden durch die Diffusionskoeffizienten ausgedrückt.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Dray, S. u. K. Sollner (Laboratory of Physical Biology, National Institute of Arthritis and Metabolic Diseases, National Institutes of Health, Bethesda, Md., USA). **Theorie des dynamischen Polyionen-Potentiales an Membranen mit idealer Ionenselektivität.** ((Arch. Biochem. Biophys. **21**, 126–136, 1956.)

Eine kinetische Theorie der dynamischen Potentiale, die in Polyionensystemen auftreten, wird auf der Voraussetzung aufgebaut, daß die Austauschermembranen extrem ionenselektiv, ihre geladenen Gruppen einander alle funktionell äquivalent sind und sie keinen Nicht-Austauscherelektrolyten enthalten. Diese Voraussetzungen lassen sich auch auf die Behandlung bestimmter Aspekte der Kinetik des Ionenaustausches an Membranen mit idealer Ionenselektivität in Polyionensystemen ausdehnen. Explizite Ausdrücke für die Austauschkinetik in einigen der einfachsten Typen von Polyionensystemen werden angegeben.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Preiss, J. W. u. R. Setlow (Sloane Physics Laboratory, Yale University, New Haven, Conn., USA). **Spektren einiger Aminosäuren, Peptide, Nukleinsäuren und eines Proteins im Vakuum-Ultraviolett.** (J. Chem. Phys. **25**, 138–141, 1956.)

Die Absorptionsspektren einiger Aminosäuren, Peptide, Nukleinsäuren und von Chymotrypsin wurden bis hinunter zu 1450 Å gemessen. Die Proben befanden sich als dünne Filme auf Kalziumfluorid als Trägersubstanz. Sämtliche untersuchten Verbindungen zeigten unterhalb 2000 Å charakteristische Absorptionsspektren. In einigen Fällen, z. B. bei Tryptophan, war das Spektrum des Films deutlich von demjenigen der Moleküle in Lösung verschieden. Bei 1900 Å ist der Absorptionskoeffizient des Proteins Chymotrypsin gleich der Summe der molekularen Extinktionskoeffizienten seiner Komponenten.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Rescigno, A. (Metalnova, Reperto Isotopi, Milano, Italien). **Beitrag zur Theorie der Tracer-Methoden.** (Biochim. Biophys. Acta **21**, 111–116, 1956.)

Für ein physikalisches, chemisches oder biologisches System, das mit einem Tracer markiert ist, läßt sich durch die Definition der Komponenten des Systems und der Diffusions- oder Reaktionsgeschwindigkeiten ein brauchbares Modell aufstellen. Eine allgemein-gültige Gleichung wurde abgeleitet, durch die sich ein System beschreiben läßt, dessen Komponenten nicht in einfacher Weise miteinander verknüpft sind, wenn das System sich im thermodynamischen Gleichgewicht oder auch unter bestimmten anderen Bedingungen befindet.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Blum, J. J. (Naval Medical Research Inst., Bethesda, Md., USA). **Näherungsweise Behandlung der Diffusion in ein zylindrisches Enzymsystem, das der Michaelis-Menten-Kinetik gehorcht.** (Biochim. Biophys. Acta **21**, 158–166, 1956).

Bei sehr hohen Substratkonzentrationen (c) erreicht die Reaktionsgeschwindigkeit im stationären Zustand bei einem Enzym, das der Michaelis-Menten-Kinetik gehorcht, ein Maximum, k_2E_0, und ist unabhängig von c, während die Geschwindigkeit bei niedrigen Konzentrationen proportional c wird. Für diese beiden Extremfälle wurden exakte Lösungen für die Diffusion in eine zylindrische Zelle, die ein Michaelis-Menten-Enzym in gleichförmiger Verteilung enthält, gewonnen. Dazu wurde eine Näherungslösung für die allgemeine nichtlineare Gleichung gefunden, und ein Verfahren zur Ermittlung der kinetischen Konstanten aus den experimentellen Daten wird angegeben.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Egerton, G. S. und S. L. Fitton (Department of Textile Chemistry, Faculty of Technology, University of Manchester, England). **Bildung freier Radikale in Polymerfilmen bei Bestrahlung.** (Nature **178**, 41–42, 1956.)

Ungefärbte Filme von Zellulose-azetat, Nylon und Methoxymethyl-Nylon werden untersucht. Dabei wird festgestellt, daß in der Dunkelheit keine Änderung des Absorptionsspektrums erfolgt, auch wenn man die Filme 150 Std auf 50° erwärmt. Sauerstoff und Stickstoff zeigen ebenfalls keinen Effekt. Eine leichte Veränderung des Spektrums macht sich bemerkbar, wenn man die Filme mit einer Hochdruck-Hg-Lampe bestrahlt; eine Nachbehandlung im Dunkeln bleibt ohne Einfluß. Werden die Filme mit einer Niederdruck-Hg-Lampe (2537 Å) bestrahlt, so werden markante Änderungen beobachtet, welche sich bei Nachbehandlung im Dunkeln noch verstärken. – Es wird geschlossen, daß vorwiegend bei Einstrahlung von 2537 Å freie Radikale gebildet werden.

W. Krull (Berlin-Dahlem)

Menčík, Z. (Polymer Chemistry Research Institute, Brno, Tschechoslowakei). **Nomenklatur in der Viskosimetrie.** (J. Polymer Sci. **20**, 584, 1956.)

Es wird vorgeschlagen, die in der angelsächsischen Terminologie verwendeten Begriffe „viscosity number" und „limiting viscosity number" durch „viscosity specific volume" bzw. „limiting viscosity specific volume" zu ersetzen, da diese besser den Dimensionen und dem Charakter der verkörperten Größen entsprechen. An dieser Stelle sei darauf hingewiesen, daß sich die entsprechenden Bezeichnungen in der deutschsprachigen von denen der angelsächsischen Terminologie durch die verschiedenen Bezugskonzentrationen (deutsch: g/l, englisch: g/100 ml) unterscheiden.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Gordon, M. und R.-J. Roe (Technical Chemistry Department, Royal Technical College, Glasgow, C. 1, Schottland). **Diffusion und Gelbildung bei Polyadditionen. III. Statistisch-kinetische Theorie der Trommsdorfschen Geschwindigkeitsbeschleunigung.** (J. Polymer Sci. **21**, 57–74, 1956.)

Eine allgemeine statistische Theorie für den Trommsdorf-Effekt wird entwickelt (siehe Makromol. Chem. **1**, 169, 1948). Erstaunlicherweise läßt sich diese Theorie leichter auf vernetzte Systeme – wie Methyl-Methacrylat/Äthylendimethacrylat – als auf lineare – wie Methyl-Methacrylat – allein anwenden. Dies liegt daran, daß Vernetzung Unterbrechungen in der Viskosität/Zeit-Kurve wie auch in der Größenverteilung der Radikale verursacht, deren Diffusionsverhalten den Tromms-

dorf-Effekt bestimmt. Die Theorie führt zu der Schlußfolgerung, daß nicht vernetzte Radikale beweglich sein müssen, während solche mit Querverbindungen oberhalb des Gelpunktes unbeweglich sind. Dieses Verhalten bestimmt den Verlauf der Geschwindigkeitskurve. Der Erfolg der Berechnung bestätigt die klassische Vernetzungstheorie der Gelbildung und die Theorie der Diffusionskontrolle des Trommsdorf-Effektes.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Frisch, H. L. und R. Simha (Department of Chemistry, University of Southern California; Department of Chemical Engineering New York University, University Heights, New York). **Monoschichten linearer Makromoleküle.** (J. Chem. Phys. **24**, 652–655, 1956.)

Speziell für die Öl-Wasser Grenzschicht wird ein Modell für monomolekulare Schichten aus linearen Makromolekülen vorgeschlagen. Ist das Polymere an der Grenzschicht hinreichend biegsam, so kann die Monoschicht aus einer Anzahl von Segmenten bestehen, welche an der Grenzfläche verankert sind und untereinander durch Segmentbrücken verbunden sind. Diese Segmentbrücken liegen nicht in der Ebene der verankerten Segmente. – Eine entsprechende Zustandsgleichung wird abgeleitet, und ihre Grenzform wird mit der von Singer und Bull angegebenen Beziehung verglichen. Es wird festgestellt, daß die entwickelte Gleichung in guter Übereinstimmung mit den veröffentlichten experimentellen Daten steht.

Die Autoren weisen darauf hin, daß man aus dem Studium derartiger Filme, an Luft-Wasser und Öl-Wasser Grenzschichten, grobe Rückschlüsse auf die Form und die mittleren Dimensionen der Makromoleküle an Grenzflächen ziehen kann. Die Anwendung dieser Theorie auf die Grenzflächendissoziation von Proteinen wird diskutiert.

W. Krull (Berlin-Dahlem)

Simha, R. (Department of Chemical Engineering, New York University, University Heights, New York 53, N. Y.). **Über den Abbau von verzweigten Kettenmolekülen.** (J. Chem. Phys. **24**, 796–802, 1956.)

Die Änderung der Mol.-Gew.-Verteilung beim Abbau von verzweigten Makromolekülen wird studiert. Speziell werden Beziehungen entwickelt, die die Kinetik der Pyrolyse von Polyäthylen beschreiben. Ist die Geschwindigkeit, mit der die Bindungen gespalten werden, einheitlich, also unabhängig von der Bindungsart, so ist die Gesamtgeschwindigkeit des Abbaus bei verzweigten Molekülen geringer als bei linearen; die Verzweigungen haben, wenn sie kurz sind, einen hemmenden Einfluß. Es bestehen jedoch Unterschiede zwischen den Geschwindigkeiten, mit denen sekundäre und tertiäre CH-Bindungen gespalten werden; hierdurch wird das Reaktionsschema aber nicht verändert. Auch die Geschwindigkeitsmaxima werden durch die Anwesenheit von Verzweigungen nicht wesentlich verschoben. – Die entsprechenden Formeln werden abgeleitet und eingehend diskutiert.

W. Krull (Berlin-Dahlem)

c) Anorganische Chemie

Takagi, R.-Tokyo. **Wachstumserscheinungen kolloider Bleihydroxydkristalle.** (Naturwiss. **43**, 322, 1956.) (5/8 S.)

Elektronenbeugungsbilder lassen an hexagonalen Kristallen des kolloiden $Pb(OH)_2$ laminares (Schichtdicke < 100 Å) und Randwachstum in konzentrischen Kreisen erkennen; in unreinem Wasser kommt es zu dendritischem Wachstum.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

d) Organische Chemie

Greene-Kelly, R. (Rothamsted Experimental Station, Harpenden, Herts., England). **Montmorillonit-Komplexe mit gesättigten Ringverbindungen.** (J. Phys. Chem. **60**, 808–809, 1956.)

Die Adsorption aromatischer Verbindungen an Montmorillonit scheint, wie aus Röntgenanalysen geschlossen wird, zwei verschiedene Typen von Komplexbildung zu bewirken: A. Das aromatische Molekül wird mit seinem Ring parallel zu den Silikatebenen eingeschoben. B. Das Molekül steht nach Reorientierung nahezu senkrecht zu diesen Ebenen.

Analoge Erscheinungen wurden bei der Adsorption gesättigter Ringverbindungen gefunden. Zum Typ A gehört z. B. Tetrahydropyrrol, zum Typ B Tetrahydrofuran.

J. Rasper (Frankfurt a. M.)

Platt, J. R. (Department of Physics, University of Chicago, Ill., USA). **Wellenlängengleichungen und konfigurativer Einfluß in Brooker-Farbstoffen und Kettenmolekülen.** (J. Chem. Phys. **25**, 80–105, 1956.)

Um eine rein theoretische Aussage über die Übergänge im Spektrum eines organischen Moleküls zu machen, geht man in drei Schritten vor: 1. Eine „nullte-Ordnung"-Berechnung des Spektrums des isokonjugierten Kohlenwasserstoffmoleküls mit allen untereinander gleichwertigen Bindungen. 2. Eine Störung erster Ordnung, um den Einfluß eines jeden Substituenten zu berechnen (Rot- und Blauverschiebung). 3. Zur Deutung der quadratischen Blauverschiebung (Brooker deviations) ist die Annahme einer Störung zweiter Ordnung erforderlich.

In der vorliegenden Arbeit werden die Natur solcher Störungen zweiter Ordnung und ihre Beziehungen zur Theorie der Molekülspektren untersucht. Konjugierte Kettenmoleküle sind wegen der in ihrem Spektrum besonders auffallenden quadratischen Blauverschiebung hierfür denkbar geeignet.

J. Rasper (Frankfurt a. M.)

Levin, Y., A. Berger und E. Katchalski-Rehovot, **Hydrolysis and Transpeptidation of Lysine Peptides by Trypsin** (Hydrolyse und Transpeptidation von Lysinpeptiden durch Trypsin). (J. Biol. Chem. **63**, 308–315, 1956.) (8 S.)

Die Synthese von L-Lysinamiden und sonstigen -Derivaten wird beschrieben und über Hydrolyseversuche mit Trypsin berichtet. Die Inhibitionswirkung von α-Amino- und α-Carboxylgruppen auf die Trypsin-katalysierte Hydrolyse einer benachbarten Peptidbindung wird diskutiert.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Fieser, M., L. F. Fieser, E. Toromanoff, Y. Hirata, H. Heymann, M. Tefft und S. Bhattacharya (Chemical Laboratory of Harvard University, Cambridge 38, Mass.). **Synthetische Emulgatoren.** (J. Amer. Chem. Soc. **78**, 2825–2832, 1956.)

Es wurde versucht, Emulgatoren zu entwickeln, mit denen Fettemulsionen zur intravenösen Injektion hergestellt werden können. Unter einer größeren Zahl von synthetisierten Stoffen mit verschie-

denen lipophilen und nichtionisierten hydrophilen Gruppen erwiesen sich nur peptidartige Verbindungen aus Stearylamin und Aminosäuren von der allgemeinen Formel n-$C_{18}H_{37}NH$ CO CHR (NH_2) als aussichtsreich. Als Aminosäure kommt vor allem l-Alanin in Frage. Um Emulsionen zu erhalten, die längere Zeit stabil bleiben, muß jedoch noch ein anderer Emulgator, wie z. B. Cholesterin oder ein Alkylpolyglykoläther, mitverwendet werden.

H. Lange (Düsseldorf)

Schulz, R. C., H. Fauth und W. Kern (Organisch-chemisches Institut der Universität Mainz). **Oximierung und quantitative Bestimmung der Aldehydgruppen.** (Makromol. Chem. **20**, 161–167, 1956.)

Disacryl und andere Polyacroleine reagieren unter bestimmten Bedingungen mit Hydroxylamin. Zur quantitativen Bestimmung der in den Polyacroleinen vorhandenen Aldehydgruppen wurde eine titrimetrische Methode ausgearbeitet. Es wurde gefunden, daß mittels Borfluorid-Ätherat oder Kaliumkarbonat hergestellte Polyacroleine nur 20% reaktionsfähige Gruppen besitzen, während Disacryl zu 65% mit Hydroxylamin reagiert.

A. Giller (Wiesbaden)

Broser, W. u. W. Lautsch (Inst. f. org. Chem. der Freien Universität, Berlin-Dahlem). **Zur Frage der Energiefortleitung in Peptidketten.** (Z. Naturforsch. **11 b**, 453–460, 1956.)

Die photochemische Spaltung der Kohlenoxydverbindung der Mesohämin-IX-poly-DL-(phenylalanin-glutaminsäure) wurde herangezogen, um zu prüfen, ob Energieleitungseffekte wie in Eiweißkörpern auch in oxydatisch wirksamen Fermentmodellen auftreten. Bei der Einstrahlung in die Banden der Wirkungsgruppen verläuft die Reaktion mit der Quantenausbeute 1. Bei Einstrahlung in die Bande des Phenylalaninrestes wird ein Teil der von diesem Rest absorbierten Energie aus der prosthetischen Gruppe wirksam. Verschiedene Mechanismen des Energietransportes in der Polypeptidkette werden diskutiert, wobei der Peptidwendel besondere Beachtung geschenkt wird.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Okawa, K. (Department of Chemistry, Faculty of Science, Osaka University, Osaka, Japan). **Untersuchung von Serin-Peptiden. I. Trennung der Isomeren von o-Benzyl-DL-Serin und Synthese von DL-Serin-Peptiden.** (Bull. Chem. Soc. Japan **29**, 488–489, 1956.)

Optisch aktives o-Benzyl-L-Serin wurde mit 78% Ausbeute durch enzymatische Auflösung des N-Acetyl-Derivates mit Takadiastase hergestellt. Ferner wird die Synthese von DL-Seryl-glycin und von DL-Seryl-L-Leucin beschrieben. Erwartungsgemäß konnte festgestellt werden, daß o-Benzyl-Serin als Ausgangsmaterial für die Peptidsynthese brauchbar ist. E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Harris, J. I. u. P. Roos (Department of Biochemistry, University of Cambridge, England). **Aminosäurenfolge bei einem Melanophoren-stimulierenden Peptid.** (Nature **178**, 90, 1956.)

Für ein Melanophoren stimulierendes Polypeptid wird die vollständige Reihenfolge der Aminosäuren angegeben, wie sie sich aus dem schrittweisen Abbau des unverletzten Moleküls und durch die Charakterisierung der Peptidbruchstücke ergab, die aus enzymatischen Auszügen isoliert werden konnten. E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Okawa, K. (Department of Chemistry, Faculty of Science, Osaka University, Osaka, Japan). **Untersuchung von Serin-Peptiden. II. Synthese von optisch-aktiven Serin-Peptid-Derivaten.** (Bull. Chem. Soc. Japan **29**, 489–490, 1956.)

Durch Sheehans Methode (J. Amer. Chem. Soc. **77**, 1067, 1955) gelang mit guter Ausbeute die Synthese von L-Seryl-Peptiden, die trifunktionelle Aminosäuren enthalten. Hierbei mußte die freie Hydroxylgruppe des Serins durch einen geeigneten Substituenten geschützt werden, z. B. durch einen Benzylrest. E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Datta, S. P. u. B. R. Rabin, London. **Chelatbildung von Metallionen mit Dipeptiden und verwandten Substanzen. Teil 1. Kobalt-II- und Mangan-II-Komplexe.** (Trans. Far. Soc. **52**, 1117–1122, 1956.)

Um den Einfluß der Struktur des Liganden auf die Stabilitätskonstanten zu kennzeichnen, wurden die Stabilitätskonstanten der Kobalt-II- und Mangan-II-Chelatkomplexe von Glycylglycin und verwandten Verbindungen durch potentiometrische Messungen mit der Glaselektrode bestimmt. Diese Konstanten wurden nach der Gleichung von Irving und Rossotti berechnet, welche die Kenntnis der Säuredissoziationskonstanten voraussetzt. J. Rasper (Frankfurt a. M.)

Datta, S. P. u. B. R. Rabin, London. **Chelatbildung von Metallionen mit Dipeptiden und verwandten Substanzen. Teil 2. Kupfer-Komplexe.** (Trans. Far. Soc. **52**, 1123–1130, 1956.)

Die Untersuchung der Kupferkomplexe von Glycylglycin und verwandten Verbindungen durch potentiometrische Messungen mit der Glaselektrode hat ergeben, daß für die Komplexe mit Glycylglycin, Sarcosylglycin und N-Dimethylglycylglycin zwei Säuredissoziationen auftreten, während die zusätzliche Säuredissoziation unterhalb p_H 6 unterbunden wird, wenn das Peptid-Wasserstoffatom, wie in Glycylsarcosin und Glycylprolin, substituiert ist. Die zusätzliche Säuredissoziation tritt auch bei den Kupferkomplexen von Glycinamid und Glycylglycinäthylester auf, obwohl deren p_H-Werte beträchtlich höher als die der Dipeptidkomplexe sind. J. Rasper (Frankfurt a. M.)

Rabin, B. R., London. **Chelatbildung von Metallionen mit Dipeptiden und verwandten Substanzen. Teil 3. Die Lage der koordinativen Bindung.** (Trans. Far. Soc. **52**, 1130–1136, 1956.)

Diskussion der Natur der Metallchelate, die in wäßriger Lösung von Dipeptiden gebildet werden. Die Chelatbindung erstreckt sich zwischen dem Amino-Stickstoffatom und dem Peptid-Sauerstoffatom, wobei die Metall-Stickstoff-Bindung koordinativer, die Metall-Sauerstoff-Bindung elektrostatischer Natur ist. Bei den Kupferkomplexen ist noch eine andere Struktur unter Einbeziehung des Peptid-Stickstoffatomes möglich. Gewisse Zusammenhänge zwischen den Stabilitäts- und den Säuredissoziationskonstanten werden diskutiert, desgleichen die Natur und die mutmaßliche Ursache der Säuredissoziation der Kupferkomplexe.

J. Rasper (Frankfurt a. M.)

e) Mineralogie und Kristallographie

Bass, R.-London und S. Magun-Stuttgart. **Eiskristalle.** (Naturwiss. **43**, 213, 1956.) (4½ S.)

Der Bericht behandelt die Kristallstruktur des Eises, allgemein Vorgänge der Kristallzüchtung und gewisse Wachstumserscheinungen besonders an der

unter normalen Bedingungen allein existenzfähigen hexagonalen Modifikation, während kubische Kristalle und die bei extrem hohen Temperaturen stabilen Modifikationen unberücksichtigt bleiben.
H. H. Pfeiffer (Bremen)

Gentile, A. L. und W. Drost-Hansen-Socorro/New Mex. **Über den Ursprung der Mikrostruktur im Eis.** (Naturwiss. **43**, 274, 1956.) (½ S.)
Die hexagonale Mikrostruktur einzelner Eiskristalle aus der Schmelze, bisher von Drost-Hansen auf einen Dislokationsmechanismus zurückgeführt, wird mit Wärmebehandlung in Zusammenhang gebracht; Berechnungen lassen die mittlere Höhlung als straffen Kern erscheinen.
H. H. Pfeiffer (Bremen)

f) Biologie und Medizin

Frieden, E. H.-Boston, **"Enzymoid" Properties of Lysozyme Methyl Ester** („Enzymoide" Eigenschaften von Lysozym-Methylester). (J. Amer. Chem. Soc. **78**, 961–965, 1956.) (4½ S.)
Die Bedingungen wurden angegeben, unter denen ein Enzymoid (d. i. ein inaktives Enzymderivat, welches die Affinität zum Substrat einschränkt) die Aktivität eines nativen Enzymes einschränken kann. Lysozym-Methylester inhibiert die Lysozymwirkung, was sich durch die Annahme eines Wettbewerbes zwischen Enzym und Enzymoid hinsichtlich des Substrates erklären läßt. Diskutiert wird die Bedeutung der festgestellten Befunde für die Beziehung zwischen Struktur und biologischer Aktivität der Proteine.
E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Herr, E. B., J. B. Sumner und D. W. Yesair-Ithaca, N. Y., **A Study of the Kinetics of Aconitase Inhibition and Activation** (Untersuchung der Kinetik der Aconitase-Inhibierung und Aktivierung). (Arch. Biochem. Biophys. **62**, 29–39, 1956.) (10½ S.)
Über ein weites Intervall von Substratkonzentrationen wurde die Inhibierung der Aconitase-Aktivität untersucht. Aktivierungsexperimente zeigen, daß Ferro-Ionen und Substrat unabhängig voneinander mit den Enzymen kombinieren können. E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Schwietzer, C.-Berlin-Dahlem, **Die Beeinflussung der Eisenresorption durch Polyphosphate.** (Biochem. Z. **328**, 35–38, 1956.) (3½ S.)
Polyphosphate binden im Verdauungstrakt Eisenionen, die dadurch der Resorption entzogen werden. Die höheren Polyphosphate, wie Graham- oder Kurrol-Salz, binden mehr Eisenionen als das Tetraphosphat. Durch Triphosphat wird die Eisenresorption nicht beeinflußt.
E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Bergel, F. u. R. C. Bray (Chester Beatty Research Inst., Inst. of Cancer Research, Royal Cancer Hospital, Fulham Road, London S.W. 3, England). **Stabilisierung der Xanthin-Oxydase durch Salizylat.** (Nature **178**, 88–89, 1956.)
Eine Anzahl von Substanzen wurden auf ihre Fähigkeit zur Stabilisierung der Enzymaktivität von gereinigter Oxydase geprüft, aber allein Natriumsalizylat konnte im Temperaturbereich zwischen 0° und 5° bei Oxydase und Dehydrogenase jeglichen Aktivitätsverlust völlig und bei 37° fast vollständig verhindern, was jeweils 10 Tage lang verfolgt wurde. E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Ke, B.-Yellow Springs, **A Polarographic and Coulometric Study on Diphosphopyridinic Nucleotide** (Polarographische und coulometrische Untersuchung von Diphosphopyridin-Nukleotid). (Biochim. Biophys. Acta **20**, 547–552, 1956.) (6 S.)
Das elektrochemische Verhalten von Diphosphopyridin-Nukleotid wurde mit der tropfenden Hg-Elektrode untersucht. Die Anzahl der in die Elektrodenreaktionen verwickelten Elektronen wurde direkt coulometrisch bestimmt.
E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Beinert, H.-Wisconsin, **New Evidence for the Occurrence of Free Radicals in Flavoprotein Catalysis** (Neuer Beweis für das Auftreten von freien Radikalen bei der Flavoprotein-Katalyse). (Biochim. Biophys. Acta **20**, 588–590, 1956.) (3 S.)
Während der Flavoprotein-Katalyse treten Zwischenprodukte mit semichinoidem Charakter in beträchtlicher Konzentration auf. Den Beweis hierfür lieferten Beobachtungen mit den 3 Fett-Acyl-CoA-Dehydrogenasen der Schweineleber.
E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Person, H. S. A.-Hertford, **A Model to Demonstrate Separation in Double Helixes** (Demonstrationsmodell für die Aufteilung in Doppel-Helices). (Biochem. J. **63**, 36 p, 1956.) (¼ S.)
Bericht über ein Demonstrationsmodell für die Nachbildung der DNS in lebenden Zellen, das die Trennung der zwei Ketten verdeutlicht. Dabei vermag jede Kette wieder als Muster für die Neubildung einer weiteren Doppelhelix zu wirken.
E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Taysum, D. H. (Chemical Division, The Rubber Research Inst. of Malaya, Kuala Lumpur, Malaya). **A priori-Berechnung der Zahl der Bakterien in einer trüben Suspension.** (J. Chem. Phys. **25**, 183 bis 184, 1956.)
In vielen Fällen ist die Trübung einer Bakteriensuspension der vierten Potenz der Wellenlänge umgekehrt proportional. Demnach, da die Streuzentren klein gegen die Wellenlänge sein müssen, wäre die Zelle als ein Aggregat diskreter Streuelemente aufzufassen. Unter der Annahme, daß die Zelle eine Ansammlung kleiner homogener, isotroper Kügelchen ist, die an ihrer Peripherie verstreut sein sollen, wird eine Gleichung zur Berechnung der Zahl der Zellen vorgeschlagen, wobei man die schwierige Messung des Brechungsindex der trüben Lösung umgehen kann. An Kulturen verschiedenen Alters von Serratia marescens wird die Beziehung optische Dichte-Wellenlänge und das oben erwähnte umgekehrte Verhältnis zur vierten Potenz der Wellenlänge überprüft.
J. Rasper (Frankfurt a. M.)

Christensen, H. N. u. T. R. Riggs (Department of Chemistry and Nutrition, Tufts University, School of Medicine, Boston, Mass., USA). **Strukturbeweise für die Bildung von Chelaten und Schiffschen Basen beim Aminosäureübergang in Zellen.** (J. Biol. Chem. **220**, 265–278, 1956.)
Die strukturellen Gesichtspunkte, die den biologischen Übergang von Aminosäuren in die Aszites-Krebszellen nach Ehrlich beeinflussen, spielen auch bei der Reaktion von Pyridoxal bei Gegenwart von Metallen eine Rolle, so daß eine Beteiligung dieser Reaktion am Übergangsprozeß anzunehmen ist.
E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Bornstein, J.-Melbourne, **Inhibition of Enzymes by Lipoproteins** (Inhibierung von Enzymen durch Lipoproteine). (Biochim. Biophys. Acta **20**, 522–527, 1956.) (5½ S.)

Bericht über Versuche zur Prüfung der spezifischen Wirkung von Lipoproteinen als Inhibitoren der Glucoseverwertung. Ein Gehalt an derartigen Substanzen wirkt im normalen Plasma beträchtlich anders als in solchem von Diabetikern. Es liegt keine spezifische Wirkung vor, da auch solche Enzyme inhibiert werden, die nicht auf Glucose wirken. Die Möglichkeit wird diskutiert, daß der Inhibitor in Konkurrenz mit organischen Phosphaten hinsichtlich einer aktiven Gruppe des Enzymmoleküls steht.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Cowic, D. B. u. B. P. Walton (Department of Terrestrial Magnetism, Carnegie Institution of Washington, D. C., USA). **Kinetik von Bildung und Ausnützung der Stoffwechselzentren bei der Biosynthese von Protein und Nukleinsäure.** (Biochim. Biophys. Acta **21**, 211–226, 1956.)

Eine Untersuchung der Kinetik von Bildung und Ausnützung der Stoffwechselzentren von Aminosäuren und Phosphor in T. utilis wurde unter Verwendung von radioaktiv markierter Fruktose und ebenso präpariertem Phosphat durchgeführt. Die Beteiligung dieser Fraktionen an der Bildung der Stoffwechselzentren und ihre Teilnahme an der Protein- und Nukleinsäuresynthese wurde bestimmt. Es ließ sich zeigen, daß die Zentren sehr komplex sind und deshalb wurde die Kinetik von Bildung und Übergang ihrer individuellen Aminosäuren untersucht. Die Versuchsergebnisse werden aufgeführt und eingehend diskutiert.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Ponder, E. und D. Barreto (Nassau Hospital, Minnelao, New York). **Bestimmung der mittleren Dicke von roten Blutkörperchen durch Anwendung einer Wahrscheinlichkeitsfunktion.** (Nature **178**, 265, 1956.)

Die Methode basiert auf der Annahme, daß in einem Präparat, in welchem die roten Blutkörperchen willkürlich verteilt sind, ihre Zahl am Rande (des Blickfeldes) von den Hauptdimensionen, einschließlich Dicke abhängt. Mikroskopische und photographische Technik werden beschrieben und Ergebnisse an Menschen-, Kaninchen- und Mäuseplasma angegeben.

J. Rasper (Frankfurt a. M.)

Catsch, A.-Heiligenberg i. Baden. **Über das Verhalten von Metallen im Organismus unter besonderer Berücksichtigung der Radionuclide.** (Naturwiss. **43**, 242, 1956.) (5 S.)

Der Bericht über den Stand unserer Kenntnis inkorporierter Metalle ergibt unter anderem trotz nur begrenzter Ähnlichkeit des biologischen Verhaltens mit allgemein chemischen Gesetzmäßigkeiten der Metalle die den Kolloidchemiker interessierende Reihe funktioneller Gruppen für die Komplexbindung: Ca > Sr > Ba > Ra unter unregelmäßiger Stellung des Mg. Weiter wird die Einteilung in Mengen- und Spurenelemente und als bestimmende Faktoren für den Biologen die Affinität zu Komplexliganden und die hydrolytischen Reaktionen mit nachfolgender Kolloidbildung, sowie einige Folgerungen für das weitere biologische Verhalten inkorporierter Metalle (Resorption aus dem Intestinaltrakt, direkte Einführung in das Blut, Affinität zu Proteinen, Abfangen durch das Reticuloendothel), sowie Abhängigkeit von zugeführter Dosis, Einfluß nicht-isotopischen Trägermaterials und Strahlenbelastung des Organismus erörtert.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Bharucha, F. R. und G. V. Joshi-Bombay. **Identifizierung organischer Säuren in den Blättern von Bryophyllum cylycinum durch Papierchromatographie.** (Naturwiss. **43**, 327, 1956.) (⅝ S.)

Extraktionen der Säuren durch 80% Äthanol zu verschiedenen Tageszeiten und die kreischromatographischen Methoden ergeben, daß Apfelsäure mengenmäßig am Morgen überwiegt und im Laufe des Tages abnimmt, Zitronensäure währenddessen zunimmt.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Trabert, H.-Leipzig. **Eine neue Methode zur Bestimmung von Einzelalkaloiden in Alkaloidgemischen.** (Naturwiss. **43**, 351, 1956.) (⅝ S.)

Die mit Dragendorffschem Reagenz dargestellten Alkaloidjodwismutate lassen sich mit Acetanhydrid zu intensiv gefärbten Lösungen eluieren, während alkaloidfreie Bezirke nahezu farblose Eluate ergeben; beiderlei Lösungen werden im filtrierten Licht gegeneinander photometriert und nach linearer Abhängigkeit von Alkaloidmenge und Extinktionsmoduln ausgewertet. Beispiel: Hyoscyamin und Scopolamin, verglichen mit Apoatropin und Tropin, Brucin und Strychnin, Meteloidin und Colchicin.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Bogen, H. J.-Marburg. **Nichtosmotische Aufnahme von Wasser und gelösten Anelektrolyten.** (Ber. d. bot. Ges. **69**, 209, 1956.) (13½ S.)

Dem einleitenden Hinweis, daß bereits W. Pfeffer als Vorläufer der neuen carrier-Theorien angesehen werden kann, folgt die begriffliche Abgrenzung osmotischer Stoffaufnahme (Permeation) von nicht-osmotischer, für welche vier gleichzeitig zu erfüllende Kriterien herausgestellt werden: Konstanz der Aufnahmerate unabhängig vom Konzentrationspotential, kompetitive Hemmung gleichzeitig eintretender Substanzen, hohe Strukturspezifität bis zur Unterscheidbarkeit von Stereoisomeren gleichen Mol.-Gewichts und Wirksamkeit von Enzymeffektoren (Inhibitoren und Aktivatoren). Eigene Versuche betreffen plasmometrische Bestimmungen der Wasseraufnahme von Taraxacum und grenzplasmolytische Untersuchungen bei Melosira und werden erweitert durch Betrachtungen über den Zustand des Wassers in den Vakuolen. Deren Kolloide mögen einen Teil des Wassers fester binden, als dem osmotischen Bindungsvermögen der gelösten Teilchen entspricht. Bei Reizplasmolyse wird vermutungsweise spontaner Zerfall von Vakuolenkolloiden angenommen. Schließlich wird das nicht-osmotische Moment auf ein metaosmotisches zurückgeführt, wobei das Wasser nicht dem Konzentrations-, sondern dem elektrochemischen Gradienten folgt. Oder es bedarf keines besonderen Aufnahme-, sondern eines Speichermechanismus der Zelle. Viele weitere Fragen werden diskutiert, die nicht alle hier angeführt werden können.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Ord, M. G. und L. A. Stocken-Oxford. **Die Wirkungen der Röntgen- und Gammastrahlung auf den Nucleinsäurestoffwechsel der Ratte in vivo und in vitro.** (Biochem. J. **63**, 3–8, 1956.) (6 S.)

Um die Wirkung der Bestrahlung zu untersuchen, wird hier der Einbau von ^{32}P in die Nucleinsäure als

Indikator benutzt. Als Substrate für die in-vitro-Versuche kamen zur Anwendung: Gewebe von Milz, Thymus und Lymphknoten. Die in-vivo-Versuche wurden so durchgeführt, daß das ganze Tier bestrahlt wurde und die Leber zur Analyse verwendet wurde. Die Menge an Phosphat, die unter den jeweiligen Versuchsbedingungen in die Nucleinsäuren eingebaut wurde, ist so bestimmt worden, daß zuerst mittels Salzlösung die Nucleinsäuren aus den entsprechenden Geweben extrahiert, dann fermentativ gespalten und an Dowex 1 aufgetrennt wurden. Die einzelnen Fraktionen wurden spektrophotometrisch identifiziert und ihre Radioaktivität mit dem Geiger-Müller-Zähler ausgemessen.

Der Einbau von ^{32}P in Milz und Thymus wird bei 2–3stündiger Inkubation und einer Bestrahlungsdosis von 2000 r nicht wesentlich gestört, dagegen wird der Einbau in Gewebe von Lymphknoten schon bei einer Dosis von 600 r nach 2stündiger Inkubation um 30% vermindert, nach 3–5stündiger Inkubation sogar um 70%.

Bestrahlung des ganzen Tieres mit 1000 r beeinflußt den Einbau von ^{32}P in Desoxyribonucleinsäuren und Ribonucleinsäuren in die normale Leber praktisch nicht. In einer regenerierenden Leber wird aber der Einbau in die Desoxyribonucleinsäuren gestört, der Einbau in die Ribonucleinsäuren dagegen nicht. Die unterschiedliche Empfindlichkeit der tierischen Gewebe gegenüber Röntgenstrahlen wird diskutiert. W. Stamm (Basel)

Fischer, F. G. und H. Dörfel-Würzburg. **Die Polyuronsäuren der Braunalgen (Kohlehydrate der Algen I.).** (Z. physiol. Chem. **302,** 186–204, 1955.) (19 S.)

Die Zellwände der meisten Braunalgen enthalten Alginsäure, die nach den bisher bekannten Untersuchungen ausschließlich aus D-Mannuronsäureeinheiten besteht, die β-glucosidisch in 1,4'-Stellung verknüpft sind. Die Verfasser untersuchen in vorliegender Arbeit, ob die Braunalge tatsächlich nur die polymere Mannuronsäure synthetisieren kann. Hierzu wurden die Hydrolysate von 22 Braunalgenarten und Alginsäurepräparaten papierchromatographisch untersucht. Die Methode ist ausführlich von den gleichen Verfassern in der Z. physiol. Chem. **301,** 244, 1955 beschrieben. Außer der bereits bekannten D-Mannuronsäure wurde nun auch noch L-Guluronsäure gefunden. Diese Uronsäure wurde als kristallisiertes Lacton isoliert und durch Vergleich mit synthetisch dargestelltem L-Guluron identifiziert. Die beiden Säuren sind in wechselnden Verhältnissen (von 2 : 1 bis 1 : 2) in den verschiedenen Alginsäuren enthalten. Dabei scheint es, daß die einzelnen Braunalgenarten sich durch eben diese Verhältnisse der beiden Säuren unterscheiden. Auch D-Glucuronsäure wurde in allen 22 Präparaten gefunden. D-Galacturonsäure ist jedoch nicht vorhanden. Auf Grund von Infrarotspektren wird das Mannuron als α-D-Mannopyranurono-3,6-lacton angegeben und das L-Guluron als α-L-Gulopyranurono-3,6-lacton.

Der Hydrolyse wurde besondere Beachtung zugewandt, da auch quantitativ Aussagen gemacht werden sollen. Die höchste Ausbeute an beiden Uronsäuren wurde durch Lösen und 10stündige Vorhydrolyse der Alginsäure bei 22° C in 80%iger Schwefelsäure mit nachfolgender 6stündiger Nachhydrolyse bei 100° C in der auf 0,5 n verdünnten Säure erreicht. Die Versuche erlauben noch keine Aussage darüber, ob die Alginsäuren Heteropolyuronsäuren oder Homopolyuronsäuren sind.

Weiter wird diskutiert, ob die Guluronsäure in den Algen aus Glucose synthetisiert wird, eine Annahme, die im Vorkommen von Glucuronsäure eine gewisse Stütze erfährt. Den Schluß der Arbeit bildet die eingehend beschriebene Versuchstechnik.

W. Stamm (Basel)

Stocker, O. und H. Ross-Darmstadt. **Reaktions- und Restitutionsphase der Plasmaviskosität bei Dürre- und Schüttelreizen.** (Naturwiss. **43,** 283, 1956.) (5/8 S.)

Aus Bestimmungen der Plasmolyse-Zeitmethode und des osmotischen Wertes nach dem Grenzplasmolyseverfahren am Plasma der Dürre ausgesetzter Pflanzen wird die frühere Auffassung (ebenda **31,** 362, 1947) bestätigt, nach welcher bei Wasserentzug in der Reaktionsphase die Plasmastruktur gelockert und so die Viskosität herabgesetzt und die Permeabilität erhöht wird, in der Restitutionsphase Veränderungen über den Initialwert hinaus erfolgen. Die gleichen Phasen werden beim Schütteln der durch Trockenkultur „abgehärteten" Pflanzen nachgewiesen.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Böhmer, U. und H. Giersberg-Frankfurt a. M. **Untersuchungen über Histamin und eine pharmakologisch histaminähnlich wirkende Substanz und ihr Verhalten nach Bestrahlung mit UV.** (Naturwiss. **43,** 303, 1956.) (3/4 S.)

Die Abtrennung des dem Histamin wirkungsverwandten Stoffes erfolgt papierelektrophoretisch, wobei Pyridin/Eisessig/Wasser 10: 1 : 90 bzw. Eisessig/Ameisensäure/Wasser 15 : 5 : 80 als Pufferlösung fungieren und die getrockneten Papierstreifen mit Diazoreagenz angefärbt werden. Der Nachweis der Unterscheidung des Stoffes vom Histamin wird verschieden erbracht.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Sekera, A. und Č. Vrba-Brno. **Beziehungen zwischen physikalisch-chemischen Eigenschaften und lokalanästhetischer Wirksamkeit.** (Naturwiss. **43,** 303, 1956.) (5/8 S.)

An 30 Verbindungen einer Serie wird die relative Oberflächenaktivität an der Oberflächenspannung gepufferter und ungepufferter Lösungen gemessen, die relative Verdrängungsadsorption mit Tierkohle-Methylenblau-Adsorbat bestimmt und der Verteilungskoeffizient Äther/Phosphatpuffer (p_H 7,4) und die Grenzflockungskonzentration einer kolloiden Mastixlösung ermittelt. Die resultierenden Gesetzmäßigkeiten werden mit Bedingungen im Organismus stattfindender Adsorptionen in Beziehung gesetzt.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

g) Andere Wissenschaften

Lenz, F.-Düsseldorf, **Zur Größenverteilung von Kugelschnitten.** (Z. wiss. Mikroskopie **63,** 50, 1956.) (7 S.)

Das Problem, aus der als bekannt angenommenen Größenverteilung von Kugelschnittkreisen die Größenverteilung der Kugeln selbst zu bestimmen („Tomatensalatproblem"), wird hier für typische natürliche Größenverteilungen gelöst und ein Verfahren angegeben, nach welchem man aus Mittelwert und Standardabweichung der Schnittkreisradien Mittelwert und Standardabweichung der Kugelradien ermitteln kann.

J. Rasper (Frankfurt a. M.)

3. Grenzflächenerscheinungen

a) Grenzflächenstrukturen

Langemann, H.-Hannover, **Zur Berechnung der spezifischen Oberfläche von Dispersoiden.** (Chem.-Ing.-Techn. **27**, 27, 1955.) (5⅔ S.)

Unter Verwendung der unvollständigen Γ-Funktion und der Ei-Funktion wird die idealisierte spezifische Oberfläche von Dispersoiden bei geknickten RRS-Kennlinien und bei beliebigen Integrationsgrenzen berechnet. Es werden Oberflächentafeln angegeben, die die idealisierte spezifische Oberfläche bei praktisch vorkommenden Integrationsgrenzen abzulesen gestatten. Sie erweitern den in dem DIN-Entwurf 4190 angebrachten Randmaßstab des Oberflächenproduktes für diese Integrationsgrenzen.

F. Peters (Hagen/W.)

Sigwart, K. und H. Nassenstein-Leverkusen, **Zum Mechanismus des Stofftransports durch die Grenzflächen zweier flüssiger Phasen.** (Z. VDI **98**, 453, 1956.) (9 S.)

Grundlegend für den Stoffübergang an Phasengrenzflächen ist die sog. Zwei-Film-Theorie. Da jedoch auch die Vorgänge an solchen Grenzflächen eine wesentliche Rolle spielen, wurde der Übergang einer gelösten Substanz durch die Grenzfläche zweier Flüssigkeiten schlierenoptisch untersucht. Die Versuche zeigen, daß bei vielen Mehrstoffsystemen in der Grenzfläche eruptionsartige Erscheinungen auftreten, deren Intensität u. a. von der Konzentration der gelösten Substanz sowie von der Anwesenheit grenzflächenaktiver Zusätze, z. B. Verunreinigungen, abhängt. Diese Strömungserscheinungen werden auf Inhomogenitäten der von der Konzentration der Lösung abhängigen Grenzflächenspannung zurückgeführt. Modellversuche bestätigten diese Erklärung. Auch der Vorgang des Zerreißens und Schließens einer Flüssigkeitshaut um einen an der Kapillare wachsenden Tropfen, bei dem es zu einer periodischen Folge von Wirbelringen kommt, kann grenzflächenphysikalisch gedeutet werden. F. Peters (Hagen/W.)

Olbricht, K. H. und H. König-Darmstadt. **Debye-Scherrer-Diagramme dünner Schichten.** (Naturwiss. **43**, 234, 1956.) (1 S.)

Von 100 Å dicken Agarschichten sind die Diagramme durch die hier beschriebene Abwandlung des Abschabeverfahrens (s. Richter und Mitarb., Z. Naturforschg. **7a**, 511, 1952 und frühere Darstellungen) zu erhalten; es genügen bei schweren Metallen weniger als 50 γ Untersuchungssubstanz.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

b) Grenzflächenspannung und Adsorption

Ellison, A. H. und W. A. Zisman-Washington **Surface Activity at the Organic Liquid / Air Interface** (Oberflächenaktivität an der Grenzfläche zwischen einer organischen Flüssigkeit und Luft.) (J. Phys. Chem. **60**, 416, 1956.) (6 S.)

Eine Langmuir-Waage, die zur Untersuchung von Oberflächenfilmen auf organischen Flüssigkeiten geeignet ist, wird beschrieben. Die F,A-Kurven (F = Spreitungsdruck, A = Fläche pro Molekül) für ein Polymethylsiloxan mit bekanntem Molekulargewicht auf n-Hexadekan und auf Trikresylphosphat sind mit der F,A-Kurve desselben Stoffes auf Wasser vergleichbar. Zein konnte auf Trikresylphosphat gespreitet werden. Die Dicke der Zeinfilme hängt vom Wassergehalt des für die Spreitung verwendeten Lösungsmittels ab. Es wird angenommen, daß das Zein in den aus wasserhaltigem Alkohol erhaltenen Filmen nicht denaturiert ist, im Gegensatz zu den auf Wasser gespreiteten Zeinfilmen. Qualitativ wurde festgestellt, daß sich außer den erwähnten Stoffen noch viele andere auf organischen Flüssigkeiten spreiten lassen, darunter organische Kieselsäureester, Polyacrylate, Polyalkylenoxyde und Fluorkohlenstoffverbindungen. Ob eine Substanz in einer organischen Flüssigkeit oberflächenaktiv ist, kann nach dem Spreitungskoeffizienten beurteilt werden. Dieser wird an mehreren Substanzen gemessen. Die schaumzerstörende Wirkung von Polymethylsiloxanen bei Ölen wird mit ihrer Oberflächenaktivität in denselben in Zusammenhang gebracht.

H. Lange (Düsseldorf)

Kroepelin, H. und H. J. Neumann-Braunschweig. **Über die Entstehung von Grenzflächeneruptionen bei dem Stoffaustausch an Tropfen.** (Naturwiss. **43**, 347, 1956.) (1 S.)

An Grenzflächen flüssig/flüssig treten statt gleichmäßiger Diffusion stoßweise Eruptionen durch Unterschiede der Grenzflächenspannung benachbarter Grenzflächenbezirke auf. Weiter werden durch äußere Störungen ausgelöste Irruptionen in entgegengesetzter Richtung einströmender Flüssigkeitsteilchen erhalten.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Mitra, S. S.-Ann Arbor/Mich. und D. N. Chakravarty-Allahabad (Indien). **Temperaturvariation der Oberflächenspannung als Problem des freien Volumens.** (Naturwiss. **43**, 273, 1956.) (¾ S.)

Rechnungen nach der abgeleiteten Beziehung: $S = C \cdot [(T_c - T)/T]^n$ mit der Oberflächenspannung S, der Temperatur T, der kritischen Temperatur T_c und den Konstanten C und n stehen in guter Übereinstimmung mit mitgeteilten Beobachtungsbefunden.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Garbatzki, U. und M. Folman (Department of Chemistry, Technion, Israel Institute of Technology, Haifa, Israel). **Mehrschichtenadsorption an ebenen Oberflächen nach Kapazitätsmessungen. I. Adsorption an Glas bei hohen relativen Drucken.** (J. Phys. Chem. **60**, 793–796, 1956.)

Zwei mikroskopische Deckgläschen, die an je einer Seite auf Metallplatten aufgekittet sind, werden mit ihren freien Seiten in geringem Abstand voneinander fixiert. Die Adsorption von Wasser- oder Isopropylalkoholdampf an den Glasoberflächen wird aus der durch die Adsorption bedingten Änderung der Kapazität des Systems berechnet. Die so ermittelten Adsorptionsisothermen lassen bei Annäherung an den Sättigungsdruck p_0 Schichtdicken bis zu einigen Hundert Å erkennen. Bei p_0 hat die Schichtdicke keinen endlichen Wert mehr. Der Verlauf der Isothermen läßt sich auf Grund der Polarisationstheorie der Adsorption deuten.

H. Lange (Düsseldorf)

c) Elektrische Grenzflächenerscheinungen

Roy, B.-Calcutta, **Electrochemical Aspects of Rubber Latex, Compounding Ingredients and Their Mixtures** (Elektrochemische Aspekte von Gummi-Latex, Zusätzen und Mischungen). (J. Ind. Chem. Soc. **33**, 253, 1956.) (3½ S.)

Die elektrophoretischen Beweglichkeiten von Gummilatexteilchen, wie auch ihrer kolloidal verteilten Zusätze, z. B. Zinkoxyd, Schwefel usw. und Mischungen, wie sie allgemein in Bädern für Elektroabscheidungen anzutreffen sind, wurden bestimmt. Durch die Gegenwart von Zusätzen wird das aus den Meßwerten berechnete ζ-Potential von Latex stark beeinflußt. Der isoelektrische Punkt von reinem Gummilatex wurde bei $p_H = 4{,}2$ ermittelt. E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Hurd, R. M. und N. Hackermann, **Electrokinetic Potentials of Bulk Metals by Streaming Current Measurements** (Bestimmung der elektrokinetischen Potentiale von massiven Metallen durch Messungen der Strömungsströme). (J. Electrochem. Soc. **101**, 594, 1955.) (3½ S.)

Beschrieben wird ein Verfahren zur direkten Messung von Strömungsströmen, die durch einen Flüssigkeitsstrom durch Metallkapillaren hervorgerufen werden. Auf diese Weise kann das elektrokinetische Potential von massiven Metallen bestimmt werden. Experimentelle Daten werden angegeben, die die Brauchbarkeit dieser Methode anzeigen. F. Peters (Hagen/W.)

Fuerstenau, D. W. (Department of Metallurgy, Massachusetts Institute of Technology, Cambridge, Mass., USA). **Studium des Strömungspotentials von Quarz in Ammonium-Azetat-Lösung im Hinblick auf die Bildung von Hemimizellen an der Grenzfläche Quarz-Lösung.** (J. Phys. Chem. **60**, 981–985, 1956.)

Aminiumsalze (Alkylammoniumazetate) in Konzentrationen unterhalb ihrer kritischen Konzentration der Mizellbildung verändern das ζ-Potential an der Grenzfläche Quarzlösung sehr stark, wie Messungen nach der Strömungspotentialmethode ergeben haben. Dabei scheinen die Ionen als Einzelionen adsorbiert zu werden, bis in der Doppelschicht eine kritische Konzentration erreicht ist, bei welcher die Ionen zu Hemi-Mizellen assoziieren. Die Konzentration in der Lösung ist dabei etwa gleich der kritischen Mizellbildungskonzentration. Die Anwesenheit großer Mengen von Natriumionen und die Verschiebung des p_H-Wertes beeinflussen die Bildung der Hemi-Mizellen sehr stark. J. Rasper (Frankfurt a. M.)

d) Heterogene Katalyse

Kwan, T. (Frick Chemical Laboratory, Princeton University, Princeton, N.J., USA). **Geschwindigkeits-Potenzgesetz bei der heterogenen Katalyse.** (J. Phys. Chem. **60**, 1033–1037, 1956.)

Es wird ausgeführt, daß sich eine Reihe von Chemisorptionsdaten hinreichend gut durch ein Potenz-Zeitgesetz und die Freundlichsche Adsorptionsisotherme wiedergeben lassen. Diese Überlegungen bilden die Grundlage einer Betrachtung der heterogenen Kinetik an Hand einiger wichtiger heterogener Reaktionen.
E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

4. Kolloide Systeme

a) Dispersionen

Frisch, H. L.-Los Angeles, **Turbulent Coagulation of Colloids** (Turbulente Koagulation von Kolloiden). (J. Phys. Chem. **60**, 463, 1956.) (3⅓ S.)

Die Gesetze für die Koagulationsgeschwindigkeit in Solen, in denen turbulente Bewegung herrscht, werden abgeleitet. Für die Koagulationszeit ϑ als Funktion der Konzentration c_0 an Solpartikeln gilt bei großem ϑ die v. Smoluchowskische Gleichung mit dem Unterschied, daß der gewöhnliche Diffusionskoeffizient noch durch ein die Turbulenz berücksichtigendes Glied zu ergänzen ist. Für kleine ϑ ist der mathematische Zusammenhang zwischen ϑ und c_0 weitgehend von dem Korrelationskoeffizienten, welcher ein Parameter der Turbulenz ist, abhängig. Weiterhin wird der Einfluß des mittleren Mischungsweges, welcher ebenfalls für eine turbulente Bewegung charakteristisch ist, diskutiert. Schließlich wird die durch ein Abstoßungspotential gehemmte „langsame" Koagulation im turbulenten Medium mathematisch behandelt.
H. Lange (Düsseldorf)

Iler, R. K. u. R. C. Dalton (Grasselli Chemicals Department, Experimental Station, E. I. du Pont de Nemours and Company, Inc., Wilmington, Del., USA). **Über das Ausmaß der Hydratation kolloider Kieselsäurepartikel in wäßriger Lösung.** (J. Phys. Chem. **60**, 955–957, 1956.)

Durch Viskositätsmessungen an kolloidal dispergierter Kieselsäure wurde versucht, die an der Oberfläche der sphärischen, amorphen Partikel gebundene Wassermenge zu bestimmen. Nach der Mooney-Gleichung konnte aus den Viskositäten der Schluß gezogen werden, daß eine monomolekulare Schicht von Wassermolekülen, vermutlich über Wasserstoffbindungen, an der Oberfläche der Partikeln festgehalten wird.
J. Rasper (Frankfurt a. M.)

Hastings, G. W., D. W. Ovenall und F. W. Peaker-Birmingham, **Aggregation of Spherical Particles** (Aggregation sphärischer Partikel). (Nature [London] **177**, 1091, 1956.) (1 S.)

Die Erscheinung, daß sich sphärische Teilchen zu stäbchenförmigen Aggregaten zusammenlagern, findet sich auch bei der Ausfällung von Polystyrol (M = 400000) mit Methanol. Die aus Lichtstreuungsmessungen erhaltenen Dissymmetriekurven der Winkelstreuung für verschiedene Streuwinkel lassen erkennen, daß in den ersten Stufen der Ausfällung nur sphärische Partikel, später jedoch diese im Gemisch mit linearen Aggregaten auftreten. Elektronenmikroskopische Aufnahmen lassen bei 50%iger Fällung Perlschnüre erkennen.
J. Rasper (Frankfurt a. M.)

Barna, J. und B. Marschalkó (Institut für Bergbauforschung, Budapest). **Das rheologische Verhalten wäßriger Bentonitdispersionen.** (Acta Technica Acad. Sci. Hungariae **15**, 77–97, 1956.)

Das Rotationsviskosimeter von Marschalkó und Barna (Acta Techn. Acad. Sci. Hungariae **8**, 361, 1954) gestattet die Untersuchung des gesamten rheologischen Verhaltens eines Bentonitschlickers innerhalb der Schergeschwindigkeitsgrenzen von 0,0001–800 Umdrehungen (U)/min. Es wird festgestellt, daß die Funktion Schergeschwindigkeit/Drehmoment (gD), ausgedrückt in „Fließkurven" mit g = Schubspannung in g, D = Drehzahl, in drei verschiedene, selbständigen Gesetzen unterworfene Abschnitte zerfällt: 1. Bei Schergeschwindigkeiten von etwa 0,0001–0,1 U/min wirkt die Suspension (6%ig) wegen der noch bestehenden Gerüststruktur als Festkörper. 2. Zwischen ca. 0,1–50 U/min geht die Dispersion unter Abbau der Gerüststruktur allmählich in die flüssige Phase über und zeigt Strukturviskosität. 3. Oberhalb

50 U/min benimmt sich die Dispersion vollständig als Binghamscher Körper. Entsprechend diesen Abschnitten zeigt die Fließkurve Wendepunkte. Die angegebenen Schergeschwindigkeiten sind für die verschiedenen Bentonite individuell. Gleichungen für gD der Abschnitte 2 und 3 werden entwickelt.

E. Gruner (Mettlach/Saar)

Vold, M. J.-Los Angeles, **Colloidal Structure in Lithium Stearate Greases** (Kolloide Struktur in Lithiumstearat-Schmieren). (J. Phys. Chem. **60**, 439, 1956.) (3¼ S.)

Mehrere Proben einer Dispersion von 25% Lithiumstearat in n-Hexadekan wurden verschiedenen Temperaturen ausgesetzt und dann abgeschreckt. Die so behandelten Dispersionen kann man je nach der angewendeten Temperatur in zwei Gruppen teilen, die sich in der Konsistenz und Beständigkeit sowie im elektronenmikroskopischen Bild in charakteristischer Weise unterscheiden. Die Unterschiede in der Konsistenz sind nicht nur auf die verschiedene Geometrie der Kristallite, sondern auch auf die unterschiedliche Art ihrer Aggregation zurückzuführen. Inwieweit die letztere für die London-van der Waalssche Wechselwirkung bedeutsam ist, wird diskutiert.

H. Lange (Düsseldorf)

Goto, K. (Faculty of Engineering, Hokkaido University, Sapporo, Japan). **Der Einfluß des p_H-Wertes auf die Polymerisation der Kieselsäure.** (J. Phys. Chem. **60**, 1007–1012, 1956.)

Aus der Geschwindigkeit, mit der die molekular dispergierte Kieselsäure aus der Lösung verschwindet, wird die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante im p_H-Bereich 7–10 berechnet, unter der Annahme, daß die Polymerisationsreaktion dritter Ordnung im Hinblick auf die molekulare Kieselsäure ist. Die berechneten Konstanten nehmen linear mit dem p_H-Wert zu. Die zur vollständigen Depolymerisation der kolloiden Kieselsäurepartikel nötige Zeit läßt erkennen, daß größere Partikel bei höherem p_H-Wert gebildet werden.

J. Rasper (Frankfurt a. M.)

b) Emulsionen

Saunders, F. L. und J. W. Sanders-Midland, **The Effect of Methylcellulose on the Electrolyte Stability of Dilute Synthetic Latexes** (Der Einfluß von Methylzellulose auf die Elektrolyt-Stabilität von verdünnter synthetischer Latex). (J. Coll. Sci. **11**, 260, 1956.) (11 S.)

Methylzellulose vermindert, wenn es in geringen Mengen zugesetzt wird, durch Herabsetzung des Zeta-Potentials die Elektrolytbeständigkeit von verdünnter Latex. Sobald die Konzentration an Methylzellulose hoch genug ist, um die Ausbildung eines monomolekularen Filmes an der Oberfläche der Latexpartikeln zu ermöglichen, wirkt es als Schutzkolloid und macht die Latex unempfindlich gegen geringere Änderungen in der Elektrolytkonzentration. Wird der Latex ein Emulgator zugesetzt, dann wird dieser bevorzugt an den Latexpartikeln adsorbiert und verringert so die zur Schutzwirkung erforderliche Konzentration an Methylzellulose.

J. Rasper (Frankfurt a. M.)

c) Aerosole und Schäume

Callily, I., Tel-Aviv. **Beitrag zur Filterung von Aerosolen mittels eines vereinfachten Filtermodells.** (J. Coll. Sci. **10**, 558, 1955).

Der Verfasser behandelt Modellversuche zur Untersuchung der Durchlässigkeit von Netzfiltern für Aerosole bei verschiedenen Strömungsgeschwindigkeiten. Es wird ein Filter beschrieben, bestehend aus einem Metallrohr, in das bis zu 76 Rähmchen eingeschoben werden können, die mit einem feinen Drahtnetz bespannt sind. Der Durchmesser eines einzelnen Drahtes beträgt 50 Mikron, der Zwischenraum zwischen zwei Drähten 270 Mikron, der Abstand zwischen zwei Rähmchen 0,55 cm. Die Messungen werden mit homogenen Aerosolen von 0,5 bis 0,9 Mikron Teilchenradius durchgeführt, die Durchlässigkeit des Filters wurde am Eingang und Austritt des Rohres mit einer Streulichtmethode gemessen. Die experimentellen Ergebnisse werden an Hand der Theorie überprüft.

H.-W. Georgii (Frankfurt a. M.)

Siemes, W. und K. Günther-Berlin-Charlottenburg, **Gasdispergierung in Flüssigkeiten durch Düsen bei hohen Durchsätzen.** (Chem. Ing. Techn. **28**, 389, 1956.) (7 S.)

Unter Variation von Düsengröße, Gasdurchsatz, Flüssigkeitsviskosität und Grenzflächenspannung wird untersucht, wie sich die Zahl der Blasen und ihre Eigenschaften zu den Blasengrößen verhalten, und es werden Folgerungen für die Begasung von Flüssigkeiten gezogen.

J. Rasper (Frankfurt a. M.)

Farlow, N. H. und F. A. French (U. S. Naval Radiological Defense Laboratory, San Francisco 24, California). **Über die Vermessung flüssiger Aerosole mit Hilfe von Tröpfchen, die feste Teilchen einheitlicher Größe enthalten.** (J. Colloid Sci. **11**, 177–183, 1956.)

Es wurde eine einfache Schnellmethode entwickelt zur Bestimmung des Volumens kleiner Tröpfchen. Feste Teilchen einheitlicher Größe – Pflanzensporen von 7,8 Mikron Größe und Latex-Kugeln von 0,514 Mikron Größe – wurden in die Tröpfchen eingeschlossen. Die Abdrücke der schnellverdampfenden Tröpfchen, die auf einem mit Silbernitrat und Wasserstoffperoxyd präparierten Film entstanden, konnten mit Hilfe der festen Teilchen leicht und schnell vermessen werden. Es wird das Umrechnungsverhältnis angegeben, das die ursprüngliche Tropfengröße zur Größe des auf dem Film entstehenden Abbildes in Beziehung setzt.

H.-W. Georgii (Frankfurt a. M.)

Farlow, N. H. (U. S. Naval Radiological Defense Laboratory, San Francisco 24, California). **Ein physiko-chemisches System zur Vermessung wäßriger Aerosole.** (J. Colloid Sci. **11**, 184–191 1956.)

Die Notwendigkeit zur Schaffung einer dauerhaften Auffangfläche für wäßrige Aerosole führte zur Entwicklung eines transparenten 35 mm Filmes, der für die Aufnahme von Wasser- und Seesalzlösungströpfchen besonders empfindlich gemacht wurde. Der Film erfuhr eine Präparierung auf Grund deren durch den Entwicklungsprozeß definierte Abdrücke der Tröpfchen sichtbar werden. Durch Farbunterschiede können Seewasserabdrücke von Abdrücken unterschieden werden, die destilliertes Wasser hinterläßt. Auf diese Weise

kann eine 0,02% NaCl-Lösung noch nachgewiesen werden. Durch radioautographische Methoden können radioaktive Tröpfchen ebenfalls nachgewiesen werden.

H.-W. Georgii (Frankfurt a. M.)

Wössner, R. H. und Gunn, Ross (Physical Research Division U. S. Weather Bureau, Washington, D. C.). **Messungen über die Fundamentalprozesse bei der elektrischen Aufladung von Aerosolen.** (J. Colloid Sci. **11**, 69–76, 1956.)

Die Verfasser führten Messungen durch, um die Anfangsverteilung der elektrischen Ladungen auf der Oberfläche von Aerosolteilchen mit dem Endzustand zu vergleichen. Es wurden frisch dispergierte und gealterte Wassertröpfchen, Schwefel- und Silikatteilchen im Größenbereich 1–2 Mikron untersucht. Unabhängig von der im Anfangszustand gemessenen Ladungsverteilung nähert sich die endgültige Gleichgewichtsverteilung der Ladungen auf den Teilchen einer Gauß-Verteilung, deren Breite vom mittleren Teilchenradius abhängt. Die Überschußladungen auf den Teilchen sind eine Folge der Diffusion der atmosphärischen Ionen an die Oberfläche der Teilchen.

H.-W. Georgii (Frankfurt a. M.)

Stewart, K., Harwell, Didcot. **Die Kondensation eines Dampfes zu einer Ansammlung von Tröpfchen oder festen Teilchen, unter besonderer Berücksichtigung von Atomexplosionen.** (Trans. Far. Soc. **52**, 161, 1956).

Der Verfasser behandelt unter Zugrundelegung bekannter theoretischer Arbeiten über die Keimbildung in übersättigten Dämpfen die Kondensation von Metall- und Metalloxyddämpfen, die bei der Explosion von Atombomben entstehen. Es wird ein Größenspektrum der auf diese Weise gebildeten Metalloxydpartikel abgeleitet, sowie die Veränderung der Größenverteilung mit der Zeit durch Sedimentation und Koagulation berechnet. Schließlich wird auf den Einfluß einer Ionisierung der Teilchen bei der Keimbildung und der Koagulation hingewiesen.

H.-W. Georgii (Frankfurt a. M.)

d) Assoziationskolloide

Imai, H. u. S. Chaki (Laboratory of Chemistry, Minami College, Hiroshima University, Hiroshima, Japan). **Der Einfluß von oberflächenaktiven Substanzen auf Elektrodenprozesse bei der oszillographischen Polarographie.** (Bull. Chem. Soc. Japan **29**, 498–501, 1956).

Mit einem oszillographischen Polarograph wurde der Einfluß von Gelatine und Methylzellulose auf die polarographische Reduktion, insbesondere auf die Unterdrückung einer Maximalwelle und auf die Verzögerung des Elektronentransportprozesses untersucht. Bei Abwesenheit von oberflächenaktiven Substanzen steigt der kathodische Spitzenstrom bei verschiedenen Anionen in der Reihenfolge SO_4'', NO_3', Cl', Br'. Für den anodischen Spitzenstrom gilt die gleiche Reihenfolge, jedoch weniger ausgeprägt. (Parallelismus zwischen dem katalytischen Effekt der Anionen und dem Ladungsstrom.) Bei Gegenwart von Gelatine und Methylzellulose wird dieser katalytische Einfluß der Anionen zurückgedrängt. Es wird angenommen, daß dieser Effekt von einer sterischen Hinderung infolge Filmbildung durch die oberflächenaktiven Stoffe herrührt. Bei Konzentrationen an oberflächenaktiven Substanzen oberhalb 0,04% ist die Verzögerung des durch Diffusion kontrollierten Stromes des Polarographen möglicherweise durch den „Sieb-Effekt" zu erklären.

J. Rasper (Frankfurt a. M.)

Maclay, W. N.-Brecksville, Ohio, **Factors Affecting the Solubility of Nonionic Emulsifiers** (Faktoren, die die Löslichkeit nichtionischer Emulgatoren beeinflussen). (J. Coll. Sci. **11**, 272, 1956.) (14 S.)

Die nichtionischen Emulgatoren sind vorwiegend Polyäthylenoxyd-Produkte und verdanken ihre Löslichkeit der durch Wasserstoffbrückenbildung bewirkten Hydratation des Polyäthylenoxydschwanzes. Bei einer bestimmten Temperatur (cloud-point) scheidet sich der Emulgator infolge Zurückdrängung der Hydratation aus. In wäßriger Lösung wird der cloud-point durch Elektrolyte erniedrigt, und zwar in linearer Abhängigkeit von der Ionenstärke. Nichtpolare Flüssigkeiten und anionische oberflächenaktive Stoffe erhöhen den cloud-point erheblich, während er durch aromatische und polare aliphatische Stoffe stark erniedrigt wird. Die cloud-points von Mischungen nichtionischer Emulgatoren liegen zwischen den cloud-points der Lösungen der reinen Komponenten.

J. Rasper (Frankfurt a. M.)

Ter Minassian-Saraga, L.-Paris, **Interactions Savon-Sel Minéral à la Surface d'une Solution Aqueuse. Coefficient d'Activité du Savon. Adsorption du Sel** (Wechselwirkung zwischen Seife und anorganischem Salz an der Oberfläche einer wäßrigen Lösung. Aktivitätskoeffizient der Seife. Adsorption des Salzes). (J. Chim. Phys. **53**, 555, 1956.) (4½ S.)

Die Gibbssche Adsorptionsgleichung wird für Lösungen, die ein Paraffinkettensalz und ein 1-1wertiges anorganisches Salz enthalten, zur Ermittlung der Adsorption des letzteren angewandt. Die für die Berechnung notwendigen mittleren Aktivitätskoeffizienten $f\pm$ des Paraffinkettensalzes werden aus der Abhängigkeit der kritischen Mizellbildungskonzentration von der Konzentration des anorganischen Salzes ermittelt, ausgehend von der Annahme, daß in mizellaren Lösungen das Aktivitätenprodukt des Paraffinkettensalzes unabhängig von der Konzentration des anorganischen Salzes ist. Die auf diese Weise bestimmten $f\pm$-Werte für Dodecyltrimethylammoniumbromid und für Natriumdodecylsulfat bei verschiedenen Konzentrationen werden in einer Tabelle angegeben. Die Auswertung von Oberflächenspannungsmessungen an Lösungen von Dodecyltrimethylammoniumbromid mit KCl-Zusatz in verschiedenen Konzentrationen ergibt, daß das KCl bei Konzentrationen bis zu etwa 0,01 molar an der Oberfläche dieser Lösungen negativ adsorbiert wird, bei höheren Konzentrationen positiv. Die negative Adsorption bei kleinen Salzkonzentrationen wird auf elektrostatische Wechselwirkung zwischen den adsorbierten Paraffinkettenionen und den Ionen des Salzes zurückgeführt. Bei hohen Salzkonzentrationen verschwindet diese Wechselwirkung.

H. Lange (Düsseldorf)

Reich, I.-Los Angeles, **Factors Responsible for the Stability of Detergent Micelles** (Faktoren, die für die Stabilität von Waschmittelmizellen verantwortlich sind). (J. Phys. Chem. **60**, 257, 1956.) (6 S.)

Die Tatsache, daß die Mizellen von Paraffinkettensalzen in wäßrigen Lösungen eine bestimmte

Größe nicht überschreiten, wurde von Debye auf die elektrostatische Abstoßung zwischen den ionisierten Endgruppen zurückgeführt. Es wird gezeigt, daß die Voraussetzungen dieser Theorie nicht richtig sind und daß die Theorie auf die Mizellbildung bei nichtionogenen Waschmitteln nicht anwendbar ist. Eine neue Theorie wird zunächst für die letzteren entwickelt. Sie berücksichtigt neben der van der Waalsschen Attraktion zwischen den Paraffinketten auch die Entropieänderung bei der Aggregation. Es wird angenommen, daß die gelösten Einzelmoleküle zu Kugeln geknäuelt sind, wobei ein bestimmter Anteil S der Kugeloberfläche A von der hydrophilen Gruppe bedeckt ist. Auch die Aggregate werden als Kugeln angesehen, wobei der von den hydrophilen Gruppen eingenommene Bruchteil der Oberfläche mit zunehmendem Aggregationsgrad immer größer und schließlich gleich eins wird. Dann ist die „vollständige" Mizelle erreicht. Eine weitere Vergrößerung der Mizellen ist dann energetisch nicht mehr begünstigt und tritt praktisch nicht ein, da die Entropie unverändert weiter abnehmen würde. Eine zahlenmäßige Berechnung unter Abschätzung der notwendigen Energie- und Entropiegrößen sowie des Quotienten A/S wird für Dodecyl-Polyäthylenoxydäther durchgeführt. Das Ergebnis zeigt deutlich die verhältnismäßig große Schärfe der kritischen Mizellbildungskonzentration und die Enge der Größenverteilung der Mizellen. Die Theorie ist nur für die kugelförmige Hartley-Mizelle anwendbar; bei der plättchenförmigen McBain-Mizelle liefert sie keinen Anhaltspunkt für eine Begrenzung der Mizellengröße. Geht man zu ionisierten Waschmitteln über, so führt die Theorie wegen der elektrostatischen Abstoßung zu Mizellen, die kleiner als die „vollständigen" Mizellen sind, und zu einer höheren kritischen Mizellbildungskonzentration. Ob die bei nichtionogenen Stoffen unstabile McBain-Mizelle bei ionogenen Stoffen durch die elektrostatische Abstoßung stabilisiert werden kann, ist zweifelhaft.

H. Lange (Düsseldorf)

Jain, K. D. und M. K. Jain (Chemical Laboratories, D. A. V. College, Dehra Dun. Indien). **Diskontinuitäten bei der Adsorption von polybasischen Säuren aus wäßriger Lösung an Aluminiumhydroxyd-Gel.** (J. Ind. Chem. Soc. **33**, 443–445, 1956.)

Während die Adsorption monobasischer Säuren an Aluminiumhydroxyd kontinuierlich verläuft, zeigt die Adsorptionsisotherme von polybasischen Säuren Maxima und Minima, meistens besitzt sie eine ausgesprochene Zickzack-Form. Untersucht wurden Oxal-, Bernstein-, Wein- und Zitronensäure.

J. Rasper (Frankfurt a. M.)

Pilpel, N. (Chemistry Department, University of London, King's College, Strand, London W. C. 2, England). **Viskoelastizität in wäßrigen Seifenlösungen.** (J. Phys. Chem. **60**, 779–782, 1956.)

In wäßrigen Lösungen von Na- oder K-Oleat tritt Strukturviskosität und -elastizität auf, wenn eine bestimmte Menge Elektrolyt (NaCl, Na_2CO_3, Na_3PO_4 bzw. die entsprechenden K-Salze) hinzugegeben wird. Es wird angenommen, daß hierbei die sonst vorhandenen kleinen kugelförmigen Mizellen in größere zylinderförmige übergehen, die sich untereinander verketten. Für die Konzentrationsgrenzen, bei denen das viskoelastische Verhalten einsetzt, gilt innerhalb eines gewissen Bereiches bei einem gegebenen Elektrolyten eine lineare Beziehung zwischen den Logarithmen der Seifenkonzentration und der gesamten Kationenkonzentration. Die Art des Anions hat einen gewissen Einfluß. Der logarithmische Zusammenhang läßt sich durch das Massenwirkungsgesetz (MWG) deuten. Bei Zusatz langkettiger Alkohole wird die zum Einsetzen der Viskoelastizität notwendige Elektrolytmenge verringert, um so mehr, je größer die Kettenlänge des Alkohols ist. Auch hier ergibt sich eine Beziehung zum MWG.

H. Lange (Düsseldorf)

Strauß, U. P., N. L. Gershfeld und E. H. Crook (Ralph G. Wright Laboratory, School of Chemistry, Rutgers University, New Brunswick, New Jersey). **Der Übergang vom typischen Polyelektrolyten zur Polyseife. II. Viskositätsuntersuchungen an Poly-4-vinylpyridinderivaten in wäßrigen KBr-Lösungen.** (J. Phys. Chem. **60**, 577–584, 1956.)

Aus einem Poly-4-vinylpyridin wurden fünf Derivate hergestellt, indem ein für jedes Präparat verschiedener Bruchteil (0–37,9%) der N-Atome mit Dodecylbromid, der Rest mit Äthylbromid quaternisiert wurde. Die Viskosität der wäßrigen Lösungen nimmt mit steigendem Zusatz an KBr zuerst ab, wie bei gewöhnlichen Polyelektrolyten, durchläuft dann aber bei den Präparaten mit nicht zu niedrigem Gehalt an Dodecylgruppen ein Minimum. Messungen bei konstantem KBr-Gehalt zeigen eine eigentümliche Abhängigkeit der Viskosität vom Gehalt an Dodecylgruppen: Ein Präparat, bei dem 6,7% der N-Atome mit Dodecylbromid quaternisiert ist („6,7%-Polyseife"), ergibt eine Grenzviskositätszahl $[\eta]$, wie sie mit der Floryschen Theorie verträglich und für normale Polyelektrolyte typisch ist. Für eine „13,7 %-Polyseife" sowie für Polyseifen mit noch höherem Dodecylgruppenanteil ist $[\eta]$ jedoch wesentlich kleiner als der nach der Floryschen Theorie mögliche Minimalwert. Zur Erklärung wird angenommen, daß bei den Polyseifen mit genügend hohem Dodecylgehalt eine Aggregation der Dodecylgruppen innerhalb je eines Makromoleküls eintritt, wobei die hydrophilen Pyridiniumgruppen die äußere Hülle bilden. Auf diese Weise wird jedes Molekül zu einem Gebilde geformt, das einer gewöhnlichen Seifenmizelle ähnlich ist. Da dieser Vorgang in einem verhältnismäßig engen Bereich bezüglich des Dodecylgruppenanteils einsetzt, so wird, in Analogie zur kritischen Mizellbildungskonzentration bei gewöhnlichen Seifen, von einer „kritischen Mizellbildungszusammensetzung" bei Polyseifen gesprochen. Dem steilen Abfall von $[\eta]$ zwischen der 6,7%- und der 13,7%-Polyseife geht ein ebenso abrupter Anstieg der Hugginsschen Konstanten γ' parallel. Dies läßt auf eine Aggregation der Makromoleküle untereinander schließen; sie wird darauf zurückgeführt, daß auf der Oberfläche der Makromoleküle einzelne hydrophobe Bezirke vorhanden sind, die als Anhaftstellen wirken. Die Aggregations- und Disaggregationsgeschwindigkeit ist bei 25° C sehr gering; aus ihrer starken Temperaturabhängigkeit kann auf eine beträchtliche Aktivierungsenergie geschlossen werden.

H. Lange (Düsseldorf)

Bose, A. N. und K. N. Mehrothra (Department of Chemistry, Lucknow University, India). **Der Einfluß von Ölsäure und von Natriumhydroxyd auf die Solubilisation von Butanol-1 und von 3-Methylbutanol-1 in wäßrigen Lösungen von Natriumoleat.** (J. Colloid Sci. **11**, 250–253, 1956.)

3-Methylbutanol wird durch neutrales Na-Oleat in wäßriger Lösung stärker solubilisiert als durch Ölsäure, die nur zu 75% durch NaOH neutralisiert ist. Dies wird darauf zurückgeführt, daß die Alkoholmoleküle in den Seifenmizellen an denselben Plätzen solubilisiert werden wie die Moleküle der freien Säure. 1-Butanol wird bei 75%iger und bei vollständiger Neutralisation in beliebigen Mengen solubilisiert. Aus Viskositätsmessungen ist zu schließen, daß bei einer Konzentration an Alkohol bis zu 60% hydrophile Oleo-Mizellen, bei größeren Konzentrationen lipophile Hydro-Mizellen gebildet werden.

H. Lange (Düsseldorf)

e) Gele

Deshpande, K. B. und K. P. Buch-Bombay, **Setting of the Gels of Sodium Oleate and Stearate in Some Organic Solvents. Part I. Time and Temperature of Setting** (Erstarren von Natriumoleat- und -stearatgelen in einigen organischen Lösungsmitteln. Teil I. Erstarrungstemperatur und -zeit). (J. Indian Chem. Soc. **33**, 321, 1956.) (2 S.)

Wird eine bei genügend hoher Temperatur hergestellte Lösung einer Seife in einem organischen Lösungsmittel abgekühlt, so ist die Erstarrungstemperatur von der Abkühlungsgeschwindigkeit unabhängig; sie liegt um so höher, je größer die Seifenkonzentration ist.

H. Lange (Düsseldorf)

Deshpande, K. B. und K. P. Buch-Bombay, **Setting of the Gels of Sodium Oleate and Stearate in Some Organic Solvents. Part II. Cooling Curves of Soap - Solvent Systems** (Erstarren von Natriumoleat- und -stearatgelen in einigen organischen Lösungsmitteln. Teil II. Abkühlungskurven von Seife-Lösungsmittel-Systemen). (J. Indian Chem. Soc. **33**, 346, 1956.) (5 S.)

Aus den Abkühlungskurven der Lösungen von Natriumoleat und -stearat ergibt sich, daß bei der Erstarrung eine gewisse Wärmemenge frei wird. Das Verhältnis zwischen der molaren Erstarrungswärme und der Erstarrungstemperatur ist von der Konzentration unabhängig.

H. Lange (Düsseldorf)

Weber, N. und W. H. Bauer-Troy, N. Y., **Flow Properties of Aluminium Dilaurate-Toluene Gels** (Fließeigenschaften von Aluminiumdilaurat-Toluol-Gelen). (J. Phys. Chem. **60**, 270, 1956). (3½ S.)

An Gelen aus 1–5% Aluminiumdilaurat in Toluol wurden in einem Kapillarviskosimeter mit veränderlichem Druck die mittleren Schergeschwindigkeiten D im Bereich von 10^{-3} bis 10^{6} sec^{-1} als Funktion der Scherspannung τ an der Kapillarwand gemessen. Bis zu etwa $D = 10^{-2}$ sec^{-1} verhalten sich die Gele wie Newtonsche Flüssigkeiten von sehr hoher Viskosität. Beim Überschreiten eines kritischen Wertes für τ nimmt D rapide bis auf etwa 100 sec^{-1} zu. Bei noch höheren D geht die Kurve $\log D$ gegen $\log \tau$ in einen konstanten Anstieg über, der größer als 1 ist. In diesem Bereich ist der Kurvenverlauf vom Verhältnis des Radius zur Länge der Kapillare abhängig. Dies wird darauf zurückgeführt, daß das Netzwerk des Gels beim Eintritt in die Kapillarenmündung teilweise zerstört wird, was eine zusätzliche Arbeit erfordert. Bei Konzentrationen über 1% zeigen die Gele elastische Eigenschaften.

H. Lange (Düsseldorf)

5. Makromolekulare Substanzen

a) Natürliche Makromoleküle (Proteine, Kohlehydrate, Nucleinsäuren, Kautschuk)

Ferraro, Ch. F. und J. J. Maurer-New York, **Dielectric Dispersion Behaviour of Amylopectin Acetate-Tricresyl Phosphate Systems** (Dielektrische Dispersion von Amylopektinazetat-Trikresylphosphat-Systemen). (J. phys. Chem. **60**, 382, 1956.) (1½ S.)

Die Dispersion der Dielektrizitätskonstanten und des Verlustfaktors von Amylopektin, das mit je 25% p-, m- bzw. o-Trikresylphosphat oder Tri-o-kresylthiophosphat weichgemacht war, wurde bei 45° gemessen. Die Frequenz, bei welcher der Verlustfaktor ein Maximum aufweist, nimmt in der angegebenen Reihenfolge ab. In der gleichen Reihenfolge wird auch die Polarität dieser Verbindungen kleiner. Es wird geschlossen, daß die Kettensegmente des Amylopektins durch Dipol-Dipol-Wechselwirkung mit dem Weichmacher entknäuelt werden, und zwar um so stärker, je polarer die Weichmachermoleküle sind.

H. Lange (Düsseldorf)

Laidler, K. J. und M. L. Barnard-Washington, D. C., **The Influence of p_H on the Rates of Enzyme Reactions. Part 4. The Hydrolysis of Methyl Hydrocinnamate Catalyzed by α-Chymotrypsin** (Der p_H-Einfluß auf die Geschwindigkeit von Enzymreaktionen. Teil 4. Die Hydrolyse von Methylhydrozimtat, katalysiert durch α-Chymotrypsin). (Trans. Far. Soc. **52**, 497–502, 1956.) (5 S.)

Der p_H-Einfluß auf die Kinetik der durch α-Chymotrypsin katalysierten Hydrolyse von Methylhydrozimtat wurde experimentell im p_H-Intervall 7,0 bis 8,4 untersucht. Dabei war die Michaelis-Konstante unabhängig vom p_H-Wert. Es wird geschlossen, daß die für eine Geschwindigkeitsänderung verantwortlichen ionisierbaren Gruppen im untersuchten Bereich für die Bildung des Enzym-Substrat-Komplexes nicht verantwortlich sind, sondern nur an dessen Folgereaktionen teilnehmen.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Lenormant, H.-Paris, **Infra-red Spectra and Structure of the Proteins of the Silk Glands** (Infrarot-Spektren und Struktur der Proteine der Seidendrüsen). (Trans. Far. Soc. **52**, 549, 1956.)

Die Parallelen zwischen den Spektren des wasserlöslichen Fibroins und den Proteinen der Seidendrüsen werden aufgezeigt. Nach Quetschen und Strecken werden die Seidendrüsenproteine unlöslich. Ein solcher Film liefert ein Spektrum, wie es für die β-Struktur charakteristisch ist – ähnlich demjenigen für azetongefälltes Fibroin. Die Bildung des unlöslichen Seidenfadens stellt demnach keine einfache Kristallisation dar, die durch mechanisches Strecken begünstigt wird, sondern vielmehr eine echte Denaturierung unter Strukturänderung.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Jagendorf, A. T., **Oxidation and Reduction of Pyridine Nucleotides by Purified Chloroplasts** (Oxydation und Reduktion von Pyridin-Nukleotiden durch gereinigte Chloroplasten). (Arch. Biochem. Biophys. **62**, 141–150, 1956.) (10 S.)

Hochgereinigte Chloroplasten reduzieren photochemisch sämtliche Oxydantien der Hill-Reaktion, einschließlich TPN, jedoch nicht DPN. Da Chloroplasten fast völlig unfähig sind, reduziertes TPN

im Dunkeln zu oxydieren, wird geschlossen, daß eine Photooxydation von TPNH auftreten muß. Chloroplasten oxydieren TPNH, aber nicht DPNH, schnell und auch im Dunkeln, falls ein intermediärer Elektronenakzeptor vorliegt.
E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Chaykin, S., J. O. Meinhart und E. G. Krebs-Seattle, **Isolation and Properties of Reduced Diphosphor-Pyridine Nucleotide Derivative** (Isolierung und Eigenschaften des reduzierten Derivates des Diphospho-Pyridin-Nukleotides). (J. Biol. Chem. **220**, 811–820, 1956.) (10 S.)
Beschrieben wird eine Methode zur Isolierung eines DPNH-Derivates, das vorläufig als DPNH-X bezeichnet wurde. Es verfügt über sämtliche Eigenschaften eines Pyridin-Nukleotides und bei neutraler Reaktion über die gleiche Ladung wie DPNH. Die Beziehung zwischen DPNH-X und den Reaktionsprodukten von DPNH in Säure wurde untersucht. E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Shooter, K. V., R. H. Pain und J. A. V. Butler-London, **The Effect of Heat and X-Rays on Desoxyribonucleic Acid** (Der Einfluß von Wärme und Röntgenstrahlen auf Desoxyribonukleinsäure). (Biochim. Biophys. Acta **20**, 497–502, 1956.) (5½ S.)
Der Einfluß der Erwärmung von Desoxyribonukleinsäurelösungen auf die Verteilung des Sedimentationskoeffizienten und die Viskosität wurde untersucht. Im allgemeinen ist eine Molekulargewichtsabnahme festzustellen, die jedoch von der Herstellungsart der Präparate und der Größen- und Gestaltsverteilung der Bruchstücke abhängt. Durch Einwirkung von Röntgenstrahlen auf die Lösungen läßt sich eine verstärkte Wärmeaufnahmefähigkeit erreichen, was sich mit der Annahme verträgt, daß der Abbau vom Vorhandensein von Bruchstellen in den Polynukleotidsträngen herrührt. Bei Bestrahlung im festen Zustande ist dieser Effekt wesentlich schwächer.
E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Kronman, M. J., M. D. Stern und S. N. Timasheff-Philadelphia, **On the Aggregation of Bovine Serum Albumin in Acid p_H** (Über die Aggregation von Rinderserumalbumin im sauren Gebiet). (J. phys. Chem. **60**, 829–831, 1956.) (2½ S.)
Es wird über einige Lichtstreuungs- und Ultrazentrifugenbestimmungen von Serumalbumin im p_H-Intervall von 3,0–5,0 als Funktion von Ionenstärke, p_H-Wert, vorheriger Entionisierung der Proteinlösung und Zeit der Aufbewahrung bei Raum- und Kühlschranktemperatur berichtet. Während die nicht-ionenfrei gemachten Lösungen ziemlich aggregieren, zeigt das ionenfreie Protein nur bei den geringeren p_H-Werten ($\sim$ 3) bei hohen Salzkonzentrationen Aggregation. Geschwindigkeit und Ausmaß der Aggregation waren unregelmäßig. Beim ionenfreien Protein war keine merkliche Dissymmetrie zu beobachten, was zeigt, daß die assoziierten Einheiten kompakt sind.
E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Conway, B. E.-London, **Effect of Urea on the Viscosity of Desoxyribonucleic Acid Solutions** (Einfluß von Harnstoff auf die Viskosität von Desoxyribonukleinsäure-Lösungen). (J. Polymer Sci. **20**, 299–306, 1956.) (7½ S.)
In einem Couette-Viskosimeter wurde die Wirkung von Harnstoff und Natriumchlorid auf die Viskosität von Desoxyribonukleinsäure bei sehr niedrigen Konzentrationen und Schubgeschwindigkeiten untersucht. In Harnstoff tritt eine Zunahme der scheinbaren Grenzviskosität auf, aber bei höheren Konzentrationen des Polymers ist ein Absinken der Viskosität zu beobachten. Bei Behandlung mit Harnstoff nimmt die Grenzviskosität der Nukleinsäure durch Natriumchlorid ab. Die Ergebnisse werden an Hand eines Strukturmodells für die Nukleinsäure diskutiert.
E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Caspar, D. L. D.-Pasadena, **Structure of Tobacco Mosaic Virus. Radial Density Distribution in the Tobacco Mosaic Virus Particle** (Struktur des Tabakmosaikvirus. Radiale Dichteverteilung in Tabakmosaikvirusteilchen). (Nature **177**, 928, 1956.) (1 S.)
Messungen der Äquatorialstreuung von Röntgenstrahlen durch orientierte Gele von MTV werden zur Berechnung der mittleren Elektronendichte als Funktion des Abstandes von der Achse des stäbchenförmigen Teilchens herangezogen. Dabei ergab sich folgendes: 1. Das MTV-Teilchen ist innen hohl. Der Radius der Höhlung längs der Teilchenachse beträgt etwa 19 Å; 2. in Lösung ist der effektive Radius des Virus etwa 84 Å; 3. ein Bezirk hoher Dichte besitzt den Radius 24 Å und 40 Å ein solcher höherer Dichte. Geringere Dichten finden sich besonders bei Werten von 67 und 79 Å für die Radien.
E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Peterson, E. A. und H. A. Sober-Bethesda, **Chromatography of Proteins. I. Cellulose Ion Exchange Adsorbents** (Chromatographie der Proteine. I. Ionenaustauscher-Absorbentien aus Zellulose). (J. Amer. Chem. Soc. **78**, 751–755, 1956.) (4½ S.)
Aus Zellulose wurden Ionenaustauscheradsorbentien unter solchen Bedingungen hergestellt, daß die für die Säulenchromatographie geeigneten Eigenschaften erhalten blieben. Diese Adsorbentien besitzen eine hohe Adsorptionskapazität für Proteine und gestatten die Eluierung unter milden Bedingungen. Titrationskurven werden angegeben.
E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Warwicker, J. O.-Didsbury, **The Crystal Structure of Silk Fibroine** (Die Kristallstruktur des Seidenfibrons). (Trans. Far. Soc. **52**, 554–557, 1956.) (4 S.)
Bei der Röntgenanalyse von neun verschiedenen Seidenfibroinen ergaben sich auf Grund der Diagramme drei verschiedene Gruppen. Die Röntgendiagramme lassen sich auf der Basis von orthorhombischen Einheitszellen deuten, wobei zwei Zellendimensionen allen drei Typen gemeinsam sind. Die bei den einzelnen Typen variierende Zellendimension ist wahrscheinlich durch die Richtung der Seitenketten der Polypeptidmolekeln bedingt. E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Latner, A. L., R. J. Merrills und L. Raine-Newcastle upon Tyne, **Preparation of Highly Potent Intrinsic Factor Mucoprotein** (Herstellung von Mucoprotein mit starkwirkendem Intrinsic-Faktor). (Biochem. J. **63**, 501–507, 1956.) (6 S.)
Durch Fällung mit Ammoniumsulfat, Chromatographie an einer Ionenaustauschersäule und Äthanolfraktionierung gelang die Isolierung eines Mucoproteins aus dem Schweinemagen. Es erwies sich homogen in der Ultrazentrifuge und bei der Papierelektrophorese. Sein Molekulargewicht beträgt etwa 15000. E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Kratky, O.-Graz, **An X-Ray Investigation of Silk Fibroin** (Röntgen-Analyse von Seiden-Fibroin). (Trans. Far. Soc. **52**, 558–570, 1956.) (15 S.)

Zusammenfassender Bericht über die Untersuchungen des Autors und seiner Mitarbeiter über Seide als natives Gel, renaturierte Lösung und in den verschiedensten Formen des festen Zustandes.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Rice, R. V., P. Kaesberg und M. A. Stahmann-Madison, **Further Studies Concerning the Breaking of Tobacco Mosaic Virus** (Weitere Untersuchungen über das Brechen von Tabakmosaikvirus). (Biochim. Biophys. Acta **20**, 488–496, 1956.) (8½ S.)

Das dreidimensionale Netzwerk des TMV und die Anzahl der gebrochenen Stäbchen zeigen bei gefriergetrockneten Präparaten unter dem Elektronenmikroskop Unterschiede, die von den Sublimationsbedingungen abhängen. Mögliche Erklärungen hierfür werden diskutiert. Die isolierten Bruchstücke des Virus erwiesen sich als nicht infektiv. UV-Absorptionsmessungen an den überstehenden Lösungen nach Abzentrifugierung der Bruchstücke lassen vermuten, daß während des Zerbrechens Nukleinsäure in Freiheit gesetzt werden kann.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Hommes, F. A., J. Santema-Drinkwaard, T. H. J. Huisman-Groningen, **The Sulfhydryl Groups of Four Different Human Haemoglobins** (Die Sulfhydrylgruppen von vier verschiedenen menschlichen Hämoglobinen). (Biochim. Biophys. Acta **20**, 564–565, 1956.) (1¾ S.)

Die Anzahl der freien SH-Gruppen wurde für vier verschiedene menschliche Hämoglobine auf chromatographischem Wege und durch ampèrometrische Titration ermittelt. Für die Hämoglobine A, B und C ergaben sich 8, bei F 6 Sulfhydrylgruppen. Ihre Veränderung während verschiedener Zeiträume und durch Alkalidenaturierung wurde ebenfalls untersucht. Die Ergebnisse werden diskutiert. E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Godin, C. und T. S. Work-London, **Biosynthesis of Proteins. 4. The Effect of Intravenous Peptides on Casein Synthesis in a Lactating Goat** (Biosynthese der Proteine. 4. Der Einfluß von intravenös zugeführten Peptiden auf die Caseinsynthese in einer Milchziege). (J. Biol. Chem. **63**, 69–71, 1956.) (2½ S.)

Ein Hydrolysenprodukt von Ziegenkasein wurde in zwei Gruppen von Lysin-Peptiden fraktioniert, von denen eine einer Milchziege zusammen mit radioaktivem Lysin eingespritzt wurde. Die Injektion von Lysinpeptiden änderte nicht die gleichförmige Verteilung von (14C)-Lysin zwischen den verschiedenen Peptiden. Dies bedeutet, daß im Blut zirkulierende Peptide erst nach der Aufspaltung in Aminosäuren für die Kaseinsynthese verwendbar sind. E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Pirie, N. W.-Harpenden, **Some Components of Tobacco Mosaic Virus Preparations Made in Different Ways** (Einige Komponenten in Tabakmosaikviruspräparaten verschiedenen Ursprungs). (J. Biol. Chem. **63**, 316–325, 1956.) (9¾ S.)

Bei der Inkubierung wird ein Teil des Phosphors in vielen Tabakmosaikpräparaten in Trichloressigsäure löslich. Dies beweist, daß Spaltung des normalen Blatt-Nukleoproteins durch Ribonuklease erfolgt. Bei manchen Stufen der Reinigung wird das normale Nukleoprotein entfernt, aber andere Eigenschaften des Virus, besonders seine Fällbarkeit durch Ammoniumazetat, erfahren gleichzeitig eine Änderung. Pflanzliche Ribonuklease ist schwieriger zu entfernen und läßt sich in sämtlichen Präparaten nachweisen. Durch Trichloressigsäure denaturierter TMV ist ein besonders empfindliches System zur Entdeckung dieser restlichen Nuklease.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Araki, Ch. und K. Arai-Kyoto, **Studies on the Chemical Constitution of Agar-agar. XVIII. Isolation of a New Crystalline Disaccharide by Enzymatic Hydrolysis of Agar-agar** (Untersuchungen über die chemische Konstitution von Agar-Agar. XVIII. Isolierung eines neuen kristallinen Disaccharides durch enzymatische Hydrolyse von Agar-Agar). (Bull. Chem. Soc. Japan **29**, 339–345, 1956.) (6 S.)

Ein neues kristallines Disaccharid wurde aus enzymatischen Hydrolysaten von Agar-Agar isoliert. Sein Hexazetat und Phenylosazon konnten in kristallinem Zustande gewonnen werden. Als Bezeichnung wurde Neoagarobiose gewählt. Als Konstitution wurde 3-0-3′, 6-Anhydro-L-galactopyranosyl-D-galactose ermittelt. Die glykosidische Bindung scheint der α'-Konfiguration zu entsprechen.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Locker, R. H.-Wellington, **The Dissociation of Myosin by Heat Coagulation** (Dissoziation von Myosin durch Hitzekoagulation). (Biochim. Biophys. Acta **20**, 514–521, 1956.) (8 S.)

Bei der Koagulation von Myosinlösungen bei 53° ($p_H = 6{,}2$) blieben 8–18% des Proteins in Lösung. Durch Dialyse ließ sich dieser Anteil in eine myosinartige und in eine niedrigmolekulare, wasserlösliche Fraktion aufteilen, die jeweils aus mehreren Komponenten bestanden. Der Einfluß der einzelnen Variablen, wie Konzentration, Temperatur, p_H-Wert etc., auf die Koagulationsprodukte wurde untersucht. E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Lauer, K. und L. Stark-Alabama, **Structural Changes of Alkali Cellulose During Aging** (Strukturänderung von Alkali-Zellulose während der Alterung). (J. Polymer Sci. **20**, 397–404, 1956.) (7½ S.)

Im Verlaufe der Vorreife von Alkalizellulose durchläuft das Absitzvolumen der angesäuerten Fasern ein Maximum. Auch andere Kennzeichen für Quellung, wie der Quellwert oder der Mahlgrad, lassen dieses Maximum erkennen. Xanthogenierung zeigt, daß im Verlaufe der Vorreife intermizellare Bindungen gelöst werden, so daß der Zutritt von NaOH und CS_2 erleichtert wird. Die Bestimmung des Absitzvolumens erlaubt eine schnelle und sichere Ermittlung des Reifegrades bei der Feststellung des Filterwertes.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Brown, L. und I. T. Trotter-Coventry, **X-Ray Studies of Poly-L-Alanine** (Röntgenuntersuchungen von Poly-L-Alanin). (Trans. Far. Soc. **52**, 537–548, 1956.) (14 S.)

Übersichtsreferat. Bis jetzt konnten weder für die α- noch die β-Form völlig zufriedenstellende Resultate erzielt werden; die erzielten Erfolge bedeuten jedoch schon einen wesentlichen Fortschritt. Die bei anderen Polypeptiden erreichten Ergebnisse werden kurz referiert. Die Beziehungen zu den verschiedenen Seidenstrukturen werden in der Diskussion aufgezeigt.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

London, M. und P. B. Hudson (Department of Biochemistry and Urology, Francis Delafield Hospital, and Institute of Cancer Research, Columbia University, College of Physicians and Surgeons, New York, N. Y., USA). **Reinigung und Eigenschaften von solubilisierter Uricase.** (Biochim. Biophys. Acta **21**, 291–297, 1956.)

Eine neue Herstellungsmethode für Uricase wird beschrieben. Das Verfahren ist einfach und liefert das reinste bisher bekannte Enzym. Bei der Reinigung des Präparates wird seine Affinität zu anderen Proteinen ausgenützt. Es ließ sich zeigen, daß es sich bei dem Enzym um ein beinahe unlösliches Protein handelt, was man auf der Grundlage seiner Solubilisierungseigenschaften und der Verteilung der Uricase in der Zelle zu erklären sucht. Daten über die Variation von Aktivität, Stabilität und Löslichkeit als Funktion des p_H-Wertes werden angegeben. E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Morita, H.-Ottawa, **The Differential Thermal Properties of Bacterial Dextrans** (Die Eigenschaften von Bakterien-Dextranen bei der thermischen Differentialanalyse). (J. Amer. Chem. Soc. **78**, 1397–1399, 1956.) (2¼ S.)

Thermische Differentialanalysen werden an einigen Bakteriendextranen durchgeführt mit dem Ziel, den Zusammenhang zwischen thermischem Verhalten und Molekularstruktur zu klären. Ersteres ist für einzelne Dextrantypen stets charakteristisch und läuft parallel mit den Änderungen in den physikalischen Eigenschaften, die von der Herstellungsmethode herrühren.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Meinhart, J. O., S. Chaykin und E. G. Krebs-Seattle, **Enzymatic Conversion of a Reduced Diphosphopyridine Nucleotide Derivative to Reduced Diphosphopyridine Nucleotide** (Enzymatische Umwandlung eines reduzierten Diphosphopyridin-Nukleotidderivates in reduziertes Diphosphopyridin-Nukleotid). (J. Biol. Chem. **220**, 821–829, 1956.) (8½ S.)

Aus Hefe wurde ein Enzym isoliert, das DPNH-X in DPNH überführt. ATP und Magnesium- oder Mangan-Ionen sind dazu als Kofaktoren erforderlich. Die Reaktion ist irreversibel. Die primären Reaktionsprodukte von DPNH oder DPNH-X reagieren nicht mit dem Enzymsystem.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Dubnoff, J. W. und E. Bartron-Pasadena, **The Activation of Protein Sulfhydryl Groups by Vitamin B_{12}** (Die Aktivierung von Protein-Sulfhydrylgruppen durch Vitamin B_{12}). (Arch. Biochem. Biophys. **62**, 86–90, 1956.) (4¾ S.)

Protein-Sulfhydrylgruppen von Escherichia coli 11 3-3, verringerten sich – nach der Ferrizyanid-Methode bestimmt – bei der Alterung der Zellen und nahmen nach Aktivierung mit Glucose-6-phosphat, Glutathion und Vitamin B_{12} zu. Diese Änderungen liefen solchen der Enzym-Aktivität parallel. Es wird vermutet, daß B_{12} gebundene Sulfhydrylgruppen aktivierte.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Franklin, R. E.-London, **Structure of Tobacco Mosaic Virus. Location of the Ribonucleic Acid in the Tobacco Mosaic Virus Particle** (Struktur des Tabakmosaikvirus. Anordnung der Ribonukleinsäure im Tabakmosaikvirus). (Nature **177**, 928–930, 1956.) (1½ S.)

Bericht über eine Untersuchung von TMV durch Röntgenstrahlenbeugung, die einen wesentlichen Hinweis dafür lieferte, daß in unversehrten Virusteilchen die Nukleinsäure nicht dicht an der Achse des Moleküls liegt. Die auf elektronenmikroskopischen Aufnahmen von teilweise abgebautem TMV als Docht festzustellende Nukleinsäure scheint demnach in einer eingefallenen Form vorzuliegen. Das erste Dichtemaximum auf Röntgenbeugungsdiagrammen von TMV ist wahrscheinlich dem Protein zuzuteilen, das 40 Å-Maximum dagegen der Nukleinsäure. E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Robbins, K. C. und J. Shields-Chicago, **Partial Purification of Bovine Liver Arginase** (Partielle Reinigung der Rinderleber-Arginase). (Arch. Biochim. Biophys. **62**, 55–62, 1956.) (8 S.)

Eine Methode zur Herstellung hochgereinigter Rinderleber-Arginase (Proenzym) wird beschrieben. Die Kurve der p_H-Abhängigkeit der Aktivität zeigt zwei Maxima. Kristallisierte Katalase läßt sich aus der Arginase-Fraktion P II als Nebenprodukt gewinnen.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Boardmen, N. K. und G. S. Adair-Cambridge, **Isolation of Two Myoglobins from Horse-heart Extracts and the Determination of the Molecular Weight of the Main Component** (Isolierung von zwei Myoglobinen aus Pferdeherzextrakten und die Molekulargewichtsbestimmung der Hauptkomponente). (Nature **177**, 1078–1079, 1956.) (1¼ S.)

Die von Boardmen und Partridge für die Trennung der Hämoglobine an Ionenaustauschersäulen entwickelte Methode wurde auf die Reinigung von Pferde-Kohlenmonoxyd-myoglobin angewandt. Dabei ließen sich aus Extrakten von Pferdeherz zwei Kohlenmonoxyd-Myoglobine isolieren. E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Schnuchel, G.-Rostock, **Untersuchungen an Rinderleberkatalase. II. Mittel. Die Aminosäuren des Proteins.** (Z. physiol. Chem. **303**, 91–93, 1956.) (2½ S.)

Das Protein der kristallisierten Rinderleberkatalase enthält 18 Aminosäuren. Die Auftrennung des Katalasehydrolysates erfolgte papierchromatographisch. E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Johnson, P. und W. E. F. Maismith-Cambridge, **On the Action of Urea and Guanidine Hydrochloride upon Arachin** (Über die Wirkung von Harnstoff und Guanidinhydrochlorid auf Arachin). (Trans. Far. Soc. **52**, 280–290, 1956.) (10 S.)

Der Einfluß von Harnstoff und Guanidinhydrochlorid (GHCl) auf Arachinlösungen wurde über ein weites Konzentrationsintervall durch Bestimmung der Löslichkeit, der Sedimentationsgeschwindigkeit und andere Methoden untersucht. Die Ergebnisse werden diskutiert.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Korn, E. D. und A. N. Payza-Bethesda, **Enzymic Degradation of Heparin** (Enzymatischer Abbau des Heparins). (Biochim. Biophys. Acta **20**, 596–597, 1956.) (1½ S.)

Heparin ist ein Mucopolysaccharid, das gleiche Mengen von Glucosamin und Glucuronsäure mit einem bis drei Sulfatresten pro Disaccharideinheit enthält. Es werden Daten über seinen Abbau an-

gegeben, der durch ein Bakterium bewirkt wird, das Heparin als seine einzige Kohlenstoff-, Stickstoff- und Schwefelquelle benützt.
E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Watanabe, J. und N. Ui-Tokyo, **Electrophoretic Studies of Tobacco Mosaic Virus** (Elektrophoretische Untersuchungen des Tabakmosaikvirus). (Bull. Chem. Soc. Japan **29**, 345–350, 1956.) (5 S.)

Die Konzentrations- und Ionenstärkeabhängigkeit der Beweglichkeit von TMV in Phosphatpuffer bei $p_H = 7{,}0$ wurde untersucht. Sie ist unabhängig von der Konzentration und steigt bei Verminderung der Ionenstärke stark an. Nach der Gorinschen Gleichung wurde die Gesamtladung des TMV-Teilchens berechnet, die im untersuchten Ionenstärkebereich konstant blieb.
E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Haurowitz, F. und J. Horowitz-Bloomington, **Condensation of γ-Glutamyl-Peptides with Thiocyanate** (Kondensation von γ-Glutamylpeptiden mit Thiocyanat). (Biochim. Biophys. Acta **20**, 574–575, 1956.) (1½ S.)

Die Reaktion von α- und γ-Polyglutaminsäure mit Thiocyanat wurde untersucht, wobei nur die γ-Verbindung Kondensation einging. Wegen sterischer Hinderung kann jedoch kein quantitativer Umsatz erfolgen. Es wird geschlossen, daß die Kondensation von Proteinen mit einer beträchtlichen Anzahl von Thiocyanatresten auf die Gegenwart von γ-Glutamylresten in ihren Peptidketten zurückzuführen ist.
E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Lontie, R. und G. Beckers-Calcutta, **The Reactivity of Sulfhydryl Groups in Proteins. Part I. Amandin** (Das Reaktionsvermögen der Sulfhydrylgruppen in Proteinen. Teil I. Amandin). (J. Ind. Chem. Soc. **33**, 285–288, 1956.) (3¼ S.)

Silber, p-Chloromercuribenzoat und Ferricyanid ließ man mit nativem und denaturiertem Amandin reagieren. Erstere Form des Proteins besitzt eine „träge" SH-Gruppe pro Molekül. Nach der Denaturierung in 7,5-m Harnstoff ist keine maskierte SH-Gruppe nachzuweisen. Ferricyanid ist als spezifisches SH-Reagens nicht bei allen Proteinen verwendbar.
E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Elliott, A. und B. R. Malcolm-Maidenhead, **Infra-red Studies of Polypeptides Related to Silk** (Infrarot-Untersuchungen der zur Seide gehörigen Polypeptide). (Trans. Far. Soc. **52**, 528–536, 1956.) (8 S.)

Regenerierte, wasserlösliche Formen von Seide wurden ultrarot- und röntgenspektroskopisch untersucht. Bei Verwendung von Trifluoressigsäure als Regenerationsmittel ergab sich die α-Helix-Konfiguration. Wurde die Substanz jedoch aus wäßriger Lösung gefriergetrocknet, so zeigten sich die Formen der orientierten β-Form der Seide. In gleicher Weise wurden zwei Molekülkonfigurationen von Polyglycin untersucht. Die Ergebnisse werden diskutiert. E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Robinson, C.-Maidenhead, **Liquid-Crystalline Structures in Solutions of a Polypeptide** (Flüssigkristalline Strukturen in Polypeptidlösungen). (Trans. Far. Soc. **52**, 571–592, 1956.) (26½ S.)

Doppelbrechende Lösungen von Poly-γ-benzyl-L-glutaminat wurden bei Verwendung von verschiedenen Lösungsmitteln untersucht. Diese zeigen parallele Linien, deren gegenseitiger Abstand gleich ist und die sogar im natürlichen Lichte sichtbar sind. Mit dieser Struktur ist sehr starkes optisches Drehvermögen verbunden und erinnert deshalb an den Cholesterintypus der flüssigen Kristalle. Aber in einigen Gesichtspunkten, wie dem Auftreten von sichtbaren Spiralen und radialen Verschiebungslinien, weichen sie jedoch von diesen ab. Ein Strukturmodell wird als Arbeitshypothese diskutiert. E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Krimm, S. u. R. Schor (Harrison M. Randall Laboratory of Physics, University of Michigan, Ann Arbor, Mich., USA). **Struktur von Feder-Keratin.** (J. Chem. Phys. **24**, 922, 1956.)

Während man bisher auf Grund von Röntgenanalysen annahm, daß der Polypeptidkette im Federkeratin die β-Konfiguration zukomme, glaubt man nach neueren Untersuchungen, auf die α-Helix als Strukturkomponente schließen zu müssen. Hier werden einige Rechnungen auf der Grundlage der Patterson-Funktion diskutiert, und es wird ein Modell für die Struktur dieses Proteins geliefert. Demnach ist die α-Helix unwahrscheinlich und eine gestreckte Polypeptidkette anzunehmen. Für die Wahrscheinlichkeit des vorgeschlagenen Modells sprechen: Prolin-Prozentgehalt, Identitätsperioden der Röntgenanalyse, Infrarotdichroismus, Verhalten bei der Solubilisation und scheinbare Abwesenheit von Endgruppen bei der Dinitrofluorobenzolmethode. (J. Rasper Frankfurt a. M.)

Grossweiner, L. I. (Argonne National Laboratory, Lemont, Ill., USA). **Metastabile Zustände des photo-angeregten Ovalbumins und seiner Bestandteile.** (J. Chem. Phys. **24**, 1255–1256, 1956.)

Das Adsorptionsspektrum von Ovalbumin in wäßriger Lösung wurde mit einem Quarz-Spektrographen aufgenommen, nachdem die Probe mit einem 30 μsec-Blitzlicht aus einer Xenonlampe bestrahlt worden war. Um die beobachteten Übergangsbanden zu den Peptidbindungen und den konstitutionellen chromophoren Aminosäuren in Beziehung bringen zu können, wurden einige Aminosäuren und Peptide, sowie Indol und Phenol in gleicher Weise untersucht. Nach Vergleich der Spektren wird geschlossen, daß das Übergangs-Adsorptionsspektrum des Ovalbumins sich in erster Linie aus Beiträgen des Tyrosins und Tryptophans zusammensetzt, während der Beitrag der Peptidbindungen vernachlässigbar ist. Damit in Übereinstimmung steht die von Debye und Edwards stammende Auffassung, daß die blaue Fluoreszenz der Proteine hauptsächlich diesen beiden Aminosäuren zuzuschreiben ist. Die breite grüne Bande und die scharfe Bande bei 410 mμ sollen den angeregten Indol- und Phenolgruppen entsprechen.
J. Rasper (Frankfurt a. M.)

Araki, Ch. (Faculty of Industrial Arts, Kyoto Technical University, Matsugasaki, Kyoto, Japan). **Struktur des Agarose-Bestandteils von Agar-Agar.** (Bull. Chem. Soc. Japan **29**, 543–544, 1956.)

Auf Grund der beschriebenen chemischen Untersuchungen kommt der Autor zu folgendem Schluß: Agar-Agar besteht aus den zwei Polysacchariden Agarose und Agaropektin. Letzteres enthält Sulfon- und Uronsäurereste. Das Agaropektin soll aus sich alternativ wiederholenden Resten von 1,3-verknüpf-

ter β-D-Galaktopyranose und 1,4-verknüpfter 3,6-anhydro-α-L-Galaktopyranose aufgebaut sein. Es bliebe jedoch noch zu klären, ob es sich um lineare oder verzweigte Polysaccharide handelt.

J. Rasper (Frankfurt a. M.)

Nankanishi, K., N. Takahashi u. F. Egami (Chemical Inst., Faculty of Science, Nagoya University, Nagoya, Japan). **Infrarotspektren von Charoninschwefelsäure, Chondroitinschwefelsäure und einigen verwandten Polysacchariden.** (Bull. Chem. Soc. Japan **29**, 434–438, 1956.)

Die Infrarotspektren von Charoninsulfonsäure (aus dem Schleim von charonia lampas) und verwandter Kohlehydrate erhärten die in chemischen Untersuchungen gewonnenen Aussagen. Die Messungen wurden auch auf Polysaccharide mit Sulfatgruppen ausgedehnt, und es wird versuchsweise eine Methodik vorgeschlagen, die Lage der Sulfatgruppen in der Polysaccharidkette zu bestimmen. Aus dem Infrarotspektrum von Chondroitinschwefelsäure aus Haifischknorpeln wird erkannt, daß diese mit der Chondroitinschwefelsäure aus Rinderzellkernen identisch ist.

J. Rasper (Frankfurt a. M.)

Winter, S. S. u. Ch. O. Beckmann (Department of Chemistry, Columbia University, New York 27, N.Y., USA). **Struktureinfluß auf das Viskositätsverhalten einiger Carboxymethyl-Polysaccharide.** (J. Phys. Chem. **60**, 883–890, 1956.)

Die reduzierte Viskosität von Polyelektrolyten hängt ab von der Konfiguration der Polymerketten, der Dichte der zugefügten Ionen, weiter von strukturell bedingten Deformationsfaktoren und der Konzentration an Polymeren. Für die reduzierte Viskosität wird deshalb eine Gleichung mit vier unabhängigen Faktoren angegeben; die Grenzviskosität des ungeladenen Polyelektrolyten, eine Konstante für das Ausdehnungsvermögen, eine quadratische Funktion der Ladung und eine aus der Fuoss-Gleichung sich ergebende Funktion der Konzentration. Untersucht wurden Amylosen und Amylopektine. Die Konstante für das Ausdehnungsvermögen ist bei den linearen Amylosen größer als bei den verzweigten Amylopektinen.

J. Rasper (Frankfurt a. M.)

Bello, J. u. J. R. Vinograd (Gates and Crellin Laboratories of Chemistry, California Institute of Technology, Pasadena, Calif., USA). **Der Einfluß optischer Isomeren auf den Schmelzpunkt von Gelatine-Gelen.** (J. Phys. Chem. **60**, 818–821, 1956.)

Der Schmelzpunkt von Gelatine-Gel, der bekanntlich durch eine gleichzeitige starke Änderung der spezifischen Drehung ausgezeichnet ist, wird bei Zugabe gewisser Verbindungen erhöht oder erniedrigt. Wenn der Einfluß der zugesetzten Moleküle auf einer Wechselwirkung mit konfigurativer Veränderung der Gelatinemoleküle beruhen würde, müßten d- und l-Isomere verschiedene Effekte zeigen. Sollte aber der Einfluß auf die Wechselwirkung mit dem (optisch inaktiven) Lösungsmittel zurückzuführen sein, wären von beiden Isomeren gleiche Wirkungen zu erwarten. Es wurden nun 6 Substanzen als d- oder l-Form und z. T. als racemisches Gemisch zugesetzt. In keinem Falle zeigten sich Unterschiede in ihrer Wirkung, so daß entweder eine Wechselwirkung mit dem Lösungsmittel angenommen werden muß oder die zugesetzten Komponenten an einer nicht-asymmetrischen Stelle des Gelatinemoleküls wirken.

J. Rasper (Frankfurt a. M.)

Sayre, F. W. u. D. M. Greenberg (Department of Physiological Chemistry, University of California, School of Medicine, Berkeley, California, USA). **Reinigung und Eigenschaften von Serin- und Threonin-Dehydrasen.** (J. Biol. Chem. **220**, 787–799, 1956.)

Serin- und Threonin-Dehydrase wurden aus Schafleber isoliert und Wirkung, wie auch Eigenschaften dieser Präparate untersucht. Pyridoxalphosphat, Adenylsäure und Glutathion erwiesen sich als Aktivatoren für beide Enzyme geeignet. Einige physikalisch-chemische Eigenschaften von Threonin-Dehydrase wurden meßtechnisch untersucht.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Scanes, F. S. u. B. T. Tozer (Microbiological Research Department, Porton, Wilts, England). **Fraktionierung von basischen Proteinen und Polypeptiden. – Clupein und Salmin.** (Biochem. J. **63**, 565–576, 1956.)

Die Fraktionierung von Clupein durch Gegenstromverteilung und durch Elutionschromatographie aus basischem Aluminium wurde untersucht. Art und Zusammensetzung der einzelnen Fraktionen wurde aufgeklärt. Fraktionierungs- und Analysenmethodik bewährten sich ebenfalls bei der Untersuchung eines anderen Protamins, des Salmins.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Ellis, S. u. M. E. Simpson (Institute of Experimental Biology, University of California, Berkeley, Calif., USA). **Die Chromatographie des Wachstumshormons an Zellulose-Derivaten.** (J. Biol. Chem. **220**, 939–949, 1956.)

Diäthylaminoäthylzellulose bewährte sich als Trägersubstanz für die Chromatographie von Wachstumshormon. Die Herstellung von Carboxylmethylzellulose mit verschiedenen Substitutionsgraden, sowie die von Diäthylaminoäthylzellulose werden beschrieben.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Gergely, J. (Cardiovascular Research Laboratory, Department of Medicine, Massachusetts General Hospital and Harvard Medical School, Boston, Mass., USA). **Die Wechselwirkung zwischen Actomyosin und Adenosintriphosphat. Lichtstreuungsuntersuchungen.** (J. Biol. Chem. **220**, 917–926, 1956.)

Lichtstreuungsuntersuchungen wurden an nativen und renaturierten Actomyosin-Lösungen durchgeführt, wobei die Analysenmethode von Zimm und Peterlin zur Anwendung kam. Die Ergebnisse vertragen sich mit der Annahme einer durch ATP verursachten Dissoziation in Myosin und Actin. Sie werden unter dem Gesichtspunkte der Identität zwischen natürlichem und künstlich aufgebautem Actomyosin diskutiert; ebenso wird die Möglichkeit einer quantitativen Analyse der Wechselwirkungen zwischen Nukleotid und Actomyosin durch die Lichtstreuungsmethode geprüft.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Gutfreund, H. u. J. M. Sturtevant (Department of Colloid Science, University of Cambridge, England). **Der Mechanismus der Reaktion zwischen Chymotrypsin und p-Nitrophenylazetat.** (Biochem. J. **63**, 656–660, 1956.)

Die Kinetik der durch Chymotrypsin katalysierten Hydrolyse von p-Nitrophenylazetat läßt sich durch einen Mechanismus völlig beschreiben, der

drei verschiedene Schritte einschließt. Die Elementarprozesse der einzelnen Stufen werden eingehend diskutiert. E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Hartley, B. S. u. V. Massey (Department of Biochemistry, University of Cambridge, England). **Das aktive Zentrum von Chymotrypsin. I. Markierung mit einem Fluoreszenzfarbstoff.** (Arch. Biochem. Biophys. **21**, 58–70, 1956.)

Bei der Reaktion mit einem Molekül 1-Dimethylaminonaphthalin-5-sulfonylchlorid geht die enzymatische Aktivität von α-Chymotrypsin verloren. Damit in Konkurrenz stehende Inhibitoren sind in der Lage, die Enzymaktivität während der Reaktion mit dem Farbstoff zu schützen. Das markierte Enzym ist nicht mehr fähig, mit Organo-Phosphor-Inhibitoren zu reagieren, aber durch Hydrolyse in alkalischem Medium kann es reaktiviert werden. Durch Trypsin ist die Aktivierung von farbstoff-markiertem Chymotrypsinogen zu farbstoff-markiertem Chymotrypsin möglich. Zwischen Präparaten mit farbstoff-markierten Imidazolringen und dem markierten Enzym waren viele Parallelen festzustellen. Diese Befunde werden im Hinblick auf die chemische Natur des aktiven Zentrums des Chymotrypsins diskutiert.
E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Snellman, O. (Inst. of Biochem., University of Uppsala, Schweden). **Vorläufige Untersuchung der Aufspaltung des Myosins.** (Biochim. u. Biophys. Acta **21**, 142–149, 1956.)

Beschrieben werden Verfahren zur Spaltung von Myosin durch Ammoniumphosphat. Bei 20° entstehen durch solche Behandlung zwei salz- und ein wasserlösliches Protein; aus letzterem spaltet sich bei 34° noch eine Peptidfraktion ab. Bei diesen Proteinen lassen sich N-terminale Gruppen feststellen, während natives Myosin davon nur sehr wenige besitzt. Die UV-Spektren der verschiedenen Komponenten werden diskutiert.
E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Woodin, A. M. (Ophthalmological Research Unit [Medical Research Council], Institute of Ophthalmology, Judd Street, London, W. C. 1, England). **Struktur und Zusammensetzung von löslichem Feder-Keratin.** (Biochem, J. **63**, 576–581, 1956.)

Lösliches Feder-Keratin enthält nur $^1/_{10}$ Äquivalente an N-entständigen Aminosäuren pro Mol Protein. Die Reaktion dieses Keratins mit Carboxylpeptidase und mit OH-Ion läßt sich als Beweis anführen für das Fehlen eines molaren Anteiles an α-Carboxyl-Gruppen. Es wird vermutet, daß das Monomer dieses Proteins ein unverzweigtes kugelförmiges Peptid ist.
E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Alexander, N. u. D. M. Greenberg (Department of Physiological Chemistry, University of California, School of Medicine, Berkeley, Calif., USA). **Untersuchungen über Reinigung und Eigenschaften des Serin-bildenden Enzymsystems.** (J. Biol. Chem. **220**, 775–785, 1956.)

Durch Fraktionierung mit Ammoniumsulfat und mehrfache Reinigung gelang die Isolierung eines Enzymes aus Schafleber mit 19% Ausbeute, das die Synthese von Serin aus Glykokoll und Formaldehyd bewirkt. Die Kinetik letzterer Reaktion wurde untersucht.
E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Terayama, H. u. C. S. Vestling (Division of Biochemistry and Chemical Engineering, University of Illinois, Urbana, Ill, USA). **Natriumsulfid-Inhibierung von Leber-Milchsäure-Dehydrogenase.** (Biochim. Biophys. Acta, **20**, 586–587, 1956.)

Durch die verschiedensten Operationen ließ sich bei $p_H = 8{,}0$ eine Umkehr der Na_2S-Inhibierung von Milchsäuredehydrogenase erreichen. Der Reaktionsmechanismus wird diskutiert.
E. Ühlein (Frankfurt a.M.)

Frisch-Niggemeyer, W. (Public Health Laboratory, Northampton, England). **Absolutmenge von Ribonukleinsäure in Viren.** (Nature **178**, 307–308, 1956.)

Eine Anzahl von tierischen Viren enthält nur Ribonukleinsäure. Beim Auftragen des Anteiles der RNS, gegen das Teilchengewicht bei solchen Viren ergibt sich hyperbolischer Verlauf der Funktion. So enthalten – ebenso wie bereits früher für Pflanzenviren festgestellt wurde – anscheinend auch sämtliche tierischen Viren die gleiche Absolutmenge an RNS, und diese stimmt mit derjenigen überein, die in Pflanzenviren gefunden wurde. Es konnte folgende Beziehung ermittelt werden: Prozentgehalt an RNS × Virus-M.G. $= 2 \times 10^8$. Trotz der verschiedenen Größe der Elementarkörper und der verschiedenen Anzahlen der in RNS vertretenen Untereinheiten scheint die Absolutmenge an RNS dafür verantwortlich zu sein, daß der normale Stoffwechsel der Wirtszelle eine Abwandlung zur Virusproduktion erfährt.
E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Debain, V. (Laboratoire de Biologie générale, Faculté des Sciences, Université de Liège, Belgien). **Die isoelektrischen Punkte von normalem und depolymerisiertem F-Aktin.** (Biochim. Biophys. Acta **21**, 182–183, 1956).

Durch Mikroelektrophorese wurde der isoelektrische Punkt von F-Aktin vor und nach der Depolymerisation bei $\mu = 0{,}068$ bestimmt. Die Mittelwerte liegen bei 4,86 für normales und bei 5,06 für depolymerisiertes F-Aktin.
E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Yamafuji, K. (Agricultural Chemistry Inst., Kyushu University, Fukuoka, Japan). **Vorkommen von Desoxyribonuklease im Polyeder-Virus der Seidenraupe.** (Nature **178**, 89–90, 1956.)

In Polyeder-Virus-Kristallen ließ sich eine verhältnismäßig große Menge an Desoxyribonuklease nachweisen. Anscheinend liegt die Nuklease – wenigstens teilweise – im Polyeder in einer besonderen Proteinkombination vor. Auch in solchen Polyedern, die aus dem Stamm P 21 isoliert wurden, war Desoxyribonuklease festzustellen.
E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Lapp, H. (Inst. f. Theor. Phys. der Universität Mainz). **Über die Wechselwirkungseigenschaften von Proteinen.** (Z. Naturforsch. **11a**, 632–646, 1956.)

Ein einfacher Mechanismus der Wechselwirkung zwischen Proteinmolekülen in wäßrigem Medium wird aufgezeigt und schematisierend wellenmechanisch berechnet. Die Anwendung auf den experimentell besonders eingehend untersuchten wäßrigen Hämoglobinkristall gibt qualitative und teilweise auch quantitative Übereinstimmung mit den beobachteten Daten. E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Levedahl, B. H. u. T. W. James (Department of Zoology, University of California, Los Angeles, Calif., USA). **Die Konstitution von Adenosin-Triphosphat, wie sie sich aus der Dispersion der optischen Drehung ergibt.** (Biochim. Biophys. Acta **21**, 298–302, 1956.)

Die Dispersion der optischen Drehung von Adenin, Adenosin, AMP, ADP und ATP wurde bestimmt. Die Meßdaten werden gedeutet durch die Annahme einer Faltung des Adenosintriphosphatmoleküls um sich selbst in solcher Weise, daß eine Bindung zwischen den beiden letzten Phosphatgruppen und der Aminogruppe des Adenins auftreten kann. Diese stabilisierte Struktur wird als notwendig für die Wirkung des ATP angesehen. Durch die Annahme einer ähnlichen Struktur läßt sich auch die „ATP"-artige Wirkung von CTP, UTP und anderen Triphosphonukleotiden erklären.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Raacke, I. D. (Hormone Research Laboratory, University of California, Berkeley, Calif., USA). **Heterogenitätsuntersuchungen einiger Proteine mittels der Zonenelektrophorese auf Stärke.** (Arch. Biochem. Biophys. **62**, 184–195, 1956.)

Das Verfahren der Zonenelektrophorese auf Stärke wurde für die Homogenitätsuntersuchung verschiedener Proteine (krist. Ribonuklease, Lysozym, Rinderserum-Albumin, Chymotrypsinogen und Chymotrypsin) angewandt.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Rovery, M. A. Yoshida u. P. Desnuelle (Laboratoire de Chimie Biologique, Faculté des Sciences, Marseille, Frankreich). **Über das Auftreten abgebauter und noch aktivierbarer Formen des Chymotrypsinogens.** (Biochim. u. Biophys. Acta **20**, 404–405, 1956).

Chymotrypsin wirkt langsamer als Trypsin auf Chymotrypsinogen ein. Dabei treten anscheinend N-endständige Threonin- und Alaninreste auf, aber es erfolgt keine Aktivierung durch Chymotrypsin. Diese dabei entstehenden Substanzen sind lediglich abgebaute Formen des Chymotrypsinogens, und so trat die Frage auf, ob sie noch aktivierbar seien. Seitens der Autoren konnte diese bejaht werden, und sie betrachten sie als Repräsentanten einer neuen Klasse von Zymogenen, die sie „Neochymotrypsinogene" nennen.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Speyer, J. F. u. S. R. Dickman (Department of Biological Chemistry, University of Utah, College of Medicine, Salt Lake City, Utah, USA). **Über den Wirkungsmechanismus der Aconitase.** (J. Biol. Chem. **220**, 193–208, 1956.)

Bei der unabhängig voneinander durchgeführten kinetischen Analyse der durch das Enzym Aconitase katalysierten Reaktionen ergaben sich wesentliche Hinweise für die Existenz eines gemeinsamen Zwischenkörpers. Die Meßdaten lassen vermuten, daß letzterer einen Aconitase-Fe^{++}-Carbonium-Ionen-Komplex darstellt.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Wagner, M. L. u. H. A. Scheraga (Department of Chemistry, Cornell University, Ithaca, USA). **Gouy-Diffusionsuntersuchungen an Rinderserum-Albumin.**

Durch die Gouy-Methode wurden die Diffusionskoeffizienten von Rinderserum-Albumin in 0,5 — m KCl bei $p_H = 5{,}14$ im Konzentrationsintervall zwischen 0,25 und 1,25% bestimmt. Bei der Extrapolation auf die Konzentration 0 ergab sich ein Wert von $3{,}261 \pm 0{,}004 \times 10^{-7}$ cm²/sec für den Diffusionskoeffizienten bei 1°. Der Einfluß der Heterogenität auf den Wert des Koeffizienten wird diskutiert. E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Cohen, C. (Department of Biology, Massachusetts Inst. of Techn., Cambridge, Mass., USA). u. J. Hanson (Medical Research Council, Biophysics Research Unit. Wheatstone Physics Laboratory, Kings' College, London, England). **Untersuchung von F-Aktin durch Beugung von Röntgenstrahlen.** (Biochim. Biophys. Acta **21**, 177–178, 1956.)

Bericht über die Auswertung von Diagrammen, die von Fasern aus F-Aktin aufgenommen wurden. Diese gestatten Aussagen über die langen Perioden, die in Aufnahmen des Gesamtmoleküls auftreten.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Friedkin, M. und D. Roberts (Department of Pharmacology, Washington University, School of Medicine, St. Louis, Missouri, USA). **Umwandlung von Uracil-Desoxyribosid in das Thymidin der Desoxyribonukleinsäure.** (J. Biol. Chem. **220**, 653–660, 1956.)

Wurde Uracil-C^{11}-Desoxyribosid mit Suspensionen von Knochenmarkzellen behandelt, so erfolgte dabei lediglich eine deutliche Markierung des Thymidins der DRNS, während beim Cytosin-Desoxyribosid oder sonst einer wichtigen Komponente der DRNS oder der RNS kaum Radioaktivität festzustellen war. Unter den gleichen Versuchsbedingungen erwies sich Uracil-2-C^{14} für die DRNS-Synthese als ungeeignet. Die Inhibierung der Umwandlung von Uracil-Desoxyribosid in DRNS-Thymidin durch Aminopterin wurde eingehend untersucht.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Pezold, F. A.-West-Berlin. **Isolierung des α-Lipoproteins aus Humanserum in der Ultrazentrifuge und sein Identitätsnachweis mittels Papierelektrophorese.** (Naturwiss. **43**, 280, 1956.) (5/8 S.)

Durch schichtweise Untersuchung des Materials im Zentrifugenröhrchen wird elektrophoretisch an der Oberfläche β-Lipoprotein (wohl des β-Globulin), im unteren Drittel knapp über dem Boden α-Lipoprotein (vermutlich des α_1-Globulin), ganz unten kein Lipoprotein gefunden. Veränderungen ergeben sich bei sukzessiver Erhöhung des spezifischen Gewichts des Mediums. H. H. Pfeiffer (Bremen)

Greenfield, R. E. und V. E. Price (Laboratory of Biochemistry, National Cancer Institute, National Institute of Health, Bethesda, Maryland, USA). **Leber-Katalase. III. Isolierung der Katalase aus den Mitochondrium-Fraktionen von Polyvinylpyrrolidon-Zucker-Homogenaten.** (J. Biol. Chem. **220**, 607–618, 1956.)

Beschreibung einer einfachen Methode zur Isolierung von Katalase aus der Mitochondrium-Fraktion einer geringen Menge von Rattenleber. Das gewonnene Präparat besteht in der Hauptsache aus einer einzigen hochaktiven Form.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Bello, J. (Gates and Crellin Laboratories of Chemistry, California Institute of Technology, Pasadena, Calif., USA). **Die spezifische Veresterung der Carboxylgruppen der Gelatine mit Methanol und Thionylchlorid.** (Biochim. Biophys. Acta **20**, 426 bis 427, 1956.)

Die von Brenner und Hüber (Helv. Chim. Acta **36**, 1109, 1953) beschriebene Methode zur Veresterung von Aminosäuren mit Alkohol und Thionylchlorid wurde mit Erfolg erstmals auf ein Protein (Gelatine) angewandt.
E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Massey, V. und B. S. Hartley (Department of Biochemistry, University of Cambridge, England). **Das Aktivitätszentrum in Chymotrypsin. II. Reaktion mit Fluorodinitrobenzol.** (Biochim. Biophys. Acta **21**, 361–367, 1956.)

Chymotrypsinogen, α-Chymotrypsin und DIP-α-Chymotrypsin reagierten im nativen Zustande mit DNFB. Dabei waren hinsichtlich der Reaktion keine Unterschiede zwischen den einzelnen Proteinen festzustellen. Nur 6 der 13 Lysin- und nur einer der 2 Imidazol-Reste reagierte. Isoleucin-Endgruppen wurden im nativen Protein nicht durch DNFB angegriffen und deshalb werden diese nicht mit der katalytischen Aktivität des Chymotrypsins in Zusammenhang gebracht. Durch die Reaktion von DNFB mit Chymotrypsin nimmt die Michaelis-Konstante zu und nicht die Maximalgeschwindigkeit der Enzymreaktion. Dies wird auf die Einwirkung von DNFB auf die verfügbare Imidazolgruppe zurückgeführt, die wahrscheinlich eine Rolle bei der Bindung des Substrates an das Enzym spielt. E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Heppel, L. A.-Bethesda, P. J. Ortiz und S. Ochoa-New York. **Polyribonucleotide mit 5'-Phosphomonoester-Endgruppen.** (Science **123**, 415 bis 416, 1956.) (1 S.)

Die Verfasser fanden bei Inkubation von Adenosin-5-Phosphatpolymeren mit einem Enzympräparat von Leberzellkernen eine Freisetzung von Polynucleotiden mit C 5'-Phosphat-Endgruppen. In der Arbeit wird die Isolierung und Identifizierung von Di-, Tri- und Tetranucleotiden mit Adenosin-5'-Phosphat-Resten beschrieben. Das methodische Vorgehen geschieht im Prinzip folgendermaßen: Inkubation des Enzyms mit 1,4 mg eines Adenosin-5'-Polymers in einem 0,02 molaren Phosphatpuffer vom p_H 7,2 mit 0,01 Mol $MgCl_2$ für 20 Std bei 37° C. Die Inkubationsmischung wird dann als Ganzes in einem Isopropanol-Ammoniak-System auf Whatman 3 MM Papier chromatographiert. Es entstehen 6 Banden, die im UV-Licht lokalisiert werden können. Die Bande 1 entspricht Adenosin; Bande 2 Adenosin-5'-Phosphat; Bande 3 einem Dinucleotid: 5'-Phosphoadenin-3':Adenosin-5'-Phosphat; Banden 4 und 5 sind die entsprechenden Tri- und Tetranucleotide. Die Bande 6 wird nicht erläutert. Über die Details der Identifizierung vgl. die Originalarbeit. W. Stamm (Basel)

b) Synthetische Makromoleküle

Čopič, M. (Institut „J. Stefan", Ljubljana, Jugoslawien). **Parabolische Abhängigkeit der Strömungsdoppelbrechung vom Geschwindigkeitsgradienten. Polystyrol in Dioxan.** (J. Polymer Sci. **20**, 593–597, 1956.)

Die an Polystyrol in Dioxan gemessene parabolische Abhängigkeit der Strömungsdoppelbrechung vom Geschwindigkeitsgradienten ist zwar ungewöhnlich, jedoch in diesem Falle eines langen Kettenmoleküls und wegen dessen Einfluß auf die optische Anisotropie der Lösung zu erwarten, da beim Polystyrol für die höheren Molekulargewichtsfraktionen die Gestaltsanisotropie größer als die innere Anisotropie ist. Eine theoretisch abgeleitete Gleichung liefert Ergebnisse, die mit experimentellen Befunden sehr gut übereinstimmen.
J. Rasper (Frankfurt a. M.)

Mandelkern, L., F. A. Quinn, jr und D. E. Roberts-Washington, **Thermodynamics of Crystallization in High Polymers: Gutta Percha** (Thermodynamik der Kristallisation in Hochpolymeren: Gutta Percha). (J. Amer. Chem. Soc. **78**, 926, 1956.) (7 S.)

Die Schmelztemperaturen von zwei kristallinen Modifikationen des Gutta Percha werden auf Grund röntgenographischer und dilatometrischer Messungen bestimmt; der Schmelzvorgang wird sowohl im reinen Polymeren, als auch in Gemischen mit Methyloleat bzw. Tetradecan studiert. Für das Schmelzen im reinen Polymeren werden Schmelztemperaturen von 64 bzw. 74° gefunden. Es ergibt sich für die höher schmelzende Modifikation eine Schmelzwärme pro Grundeinheit von 3070 ± 250 cal/Mol, während für die tiefer schmelzende Modifikation nur etwa die Hälfte dieses Wertes gefunden wird. Wie die Analyse zeigt, ist letztere eine instabile Modifikation. – Die Schmelzwärmen und Schmelzentropien der beiden kristallinen Gutta-Percha-Modifikationen sind größer als die entsprechenden Werte des monomorphen natürlichen Kautschuks.
W. Krull (Berlin-Dahlem)

Fisher, S. u. R. Kunin (Rohm & Haas Co., Philadelphia, Pa., USA). **Einfluß von Verzweigung auf die Eigenschaften von Carboxyl-Polymeren.** (J. Polymer Sci. **60**, 1030–1032, 1956.)

Die scheinbaren Dissoziationskonstanten von verzweigten Polyacryl- und Polymethacrylsäuren im Kontakt mit einer wäßrigen Phase (1 M KCl) wurden bestimmt. In den untersuchten Systemen traten als Bindungskomponenten Divinylbenzol und drei andere Vinyl-Verbindungen auf. In beiden Acrylatsystemen war mit steigendem Verzweigungsgrad ein Anstieg der pK_a-Werte festzustellen. Das Ausmaß der Änderung hängt vom Acrylatanteil in der polymeren Substanz ab, wobei als Grenzwert für die pK_a-Werte bei der Verzweigung 0 die Dissoziationskonstanten der linearen Polymeren der entsprechenden Säuren auftreten.
E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Danusso, F., G. Moraglio u. G. Talamini (Instituto di Chimica Industriale de Politecnico, Milano, Italien). **Umwandlungstemperaturen zweiter Ordnung bei Polyäthylenen.** (J. Polymer Sci. **21**, 139–140, 1956.)

Mit dem Kapillar-Dilatometer wurden die V-T-Kurven von Polyäthylenen, die unter verschiedenen Bedingungen hergestellt worden waren, aufgenommen, und dabei wurde eine deutliche Abhängigkeit des Übergangspunktes von der Provenienz der einzelnen Proben festgestellt. Nur Material, das einige Tage im geschmolzenem Zustand geblieben oder das im Vakuum geschmolzen und dann langsam abgekühlt worden war, lieferte reproduzierbare Ergebnisse. Als wahrscheinlichster Wert für die Umwandlungstemperatur zweiter Ordnung wird — 21° angegeben.
J. Rasper (Frankfurt a. M.)

Furuya, S. u. M. Honda, (Electrical Communication Laboratory, Nippon Telegraph and Telephone Public Corporation, Kichijoji 1551, Musashino, Tokyo, Japan). **Spezifische Volumina von geschmolzenem Polychlorotrifluoroäthylen.** (J. Polymer Sci. **20**, 587–590, 1956.)

Die spezifischen Volumina von kommerziellen Proben von Polychlorotrifluoroäthylen wurden nach der Pyknometermethode gemessen, wobei Silikonöl als Füllflüssigkeit diente. Obwohl Absorption von Öl durch die Untersuchungssubstanz beobachtet wurde, ist diese Erscheinung im allgemeinen ohne Einfluß auf das Meßergebnis. Für den Zusammenhang zwischen spezifischem Volumen und Temperatur und zur Berechnung der Expansionskoeffizienten werden Gleichungen angegeben.

J. Rasper (Frankfurt a. M.)

Hoeve, C. A. J. (National Chemical Research Laboratory, Pretoria, Südafrika). **Molekulargewichtsverteilung von thermisch polymerisierten Triglyzeridölen. I. Anwendung von Flory's Polykondensationstheorie.** (J. Polymer Sci. **21**, 1–9, 1956.)

Die Polykondensationstheorie von Flory kann auch auf polymerisierte Öle angewendet werden, wenn gewisse Voraussetzungen erfüllt sind, z. B. müssen vor der Polymerisation die verschiedenen Fettsäuren in willkürlichem Verhältnis mit Glyzerin verestert sein. Abweichungen hiervon werden durch Umesterung ausgeglichen, wenn die Öle längere Zeit auf 300° C erhitzt werden. Die Mengen an monomeren Triglyzeriden werden sowohl berechnet als auch experimentell bestimmt, und gute Übereinstimmung wird gefunden.

J. Rasper (Frankfurt a. M.)

Teyssie, P. und G. Smets-Louvain, Belgien, **Polymers and Group Interactions. II. Friedel-Crafts Reactions on Polyvinyl Chloride, a Route to Poly-1,3-metyleneindans** (Polymere und Zwischengruppenreaktionen. II. Friedel-Crafts-Reaktionen mit Polyvinylchlorid, ein Weg zu Poly-1,3-Methylen-Indanen). (J. Polymer Sci. **20**, 351, 1956.) (19 S.)

Die Kondensation von Polyvinylchlorid mit aromatischen Verbindungen (Benzol, Toluol, m-Xylol, pseudo-Cumol und Mesitylen) in Gegenwart von $AlCl_3$ verläuft nach einem zweistufigen Reaktionsschema, nämlich einer Alkylierung des aromatischen Ringes – wobei die klassischen Orientierungsregeln gelten –, gefolgt von einer schnellen intramolekularen Zyklisierungsreaktion. Das Ausmaß der Substitution wurde am verbliebenen Chlorgehalt abgeschätzt. Es wurden jedoch auch „anomale" substituierte Produkte erhalten, deren Struktur aus ihren infraroten Absorptionsspektren durch Vergleich mit den Spektren verschiedener Polystyrole und Indane bestimmt wurde. Diese Kondensationsreaktionen sind, wie viskosimetrische und osmotische Messungen zeigen, immer durch eine Abnahme des Polymerisationsgrades ausgezeichnet.

J. Rasper (Frankfurt a. M.)

Frick, J. G. jr., J. W. Weaver, R. L. Arceneaux und M. F. Stansbury-New Orleans, **Emulsion Polymerisation of Triallyl Phosphate with Halomethanes** (Emulsionspolymerisation von Triallylphosphat mit Halogenmethanen). (J. Polymer Sci. **20**, 307, 1956.) (9 S.)

Bei der Polymerisation von Triallylphosphat mit halogenierten Methanen bildet sich zunächst ein lösliches Polymer von geringem Polymerisationsgrad, das dann teilweise durch Querverbindung in eine feste, unlösliche Fraktion umgewandelt wird. CCl_4 tritt am wenigsten, $CHBr_3$ und CBr_4 treten am meisten in die Telomerisierung ein. Bei der am besten untersuchten Polymerisation mit Bromoform konnte durch entsprechende Wahl der Bedingungen die sehr beständige Emulsion eines phosphor- und bromhaltigen Polymeren erhalten werden, das bei direkter Anwendung auf Baumwolltextilien zur Herstellung flammenbeständiger Stoffe verwendet werden kann.

J. Rasper (Frankfurt a. M.)

Schildknecht, C. E. u. P. H. Dunn (Stevens Institute of Technology, Hoboken, New Jersey, USA). **Orientierte Polymerisationen.** (J. Polymer Sci. **20**, 597–598, 1956).

Für den Mechanismus einer orientierten Polymerisation ist die Annahme einer Kettenwachstumsreaktion an katalytischer Oberfläche naheliegend, jedoch wurde bei der Darstellung kristallinen Polyvinyläthers gefunden, daß sich die Polymerisation als Anwachsen einer hochviskosen oder gelartigen festen Phase äußert. Bestimmend für diese molekulare Orientierung könnten Diffusionsvorgänge sein.

J. Rasper (Frankfurt a. M.)

Smith, P. (Chemistry Department, Purdue University, Lafayette, Indiana, USA). **Der Einfluß von Aktivkohlen auf Polymerisationsreaktionen.** (J. Polymer Sci. **21**, 143–144, 1956.)

Eine Übersicht über einige, von verschiedenen Autoren unternommene Versuche, den Einfluß von festen Stoffen, insbesondere Aktivkohle, auf Polymerisationsreaktionen festzustellen. Der vermutliche Mechanismus solcher Wechselwirkungen wird diskutiert und bekanntere, ähnlich gelagerte Vorgänge werden zum Vergleich herangezogen.

J. Rasper (Frankfurt a. M.)

Chang, S.-Y. und H. Morawetz-Brooklyn, **Polymer Association. III. Molecular Aggregation and Intramolecular Group Association in Dilute Solutions of Styrene-Methacrylic Acid Copolymers** (Polymerassoziationen. III. Molekulare Aggregation und Assoziation intramolekularer Gruppen in verdünnten Lösungen von Styrol-Methacrylsäure-Copolymeren). (J. phys. Chem. **60**, 782, 1956.) (4 S.)

Osmometrische Bestimmung der Molekularaggregation von sieben Styrol-Methacryl-Copolymeren in Tetrachloräthan und Tetrachlorkohlenstoff. Die carboxylische Dimerisation wurde mit der Infrarotspektroskopie verfolgt und erwies sich als unabhängig von der Konzentration. Hieraus wird geschlossen, daß sich die meisten Carboxyl-Dimeren innerhalb einzelner Polymerspiralen bilden. Für Kettenmoleküle mit weit verzweigten reaktiven Gruppen wurden zwei theoretische Ausdrücke gefunden, die gut mit den Versuchsergebnissen übereinstimmen. Für das Ausmaß der intermolekularen Aggregation ist bei gegebener (intramolekularer) carboxylischer Assoziation die Qualität des Lösungsmittels entscheidend.

J. Rasper (Frankfurt a. M.)

Lal, J. und R. Green-Philadelphia, **Intrinsic Viscosities and Polymerisation Speeds in Methacrylic Ester-Alcyl Polymethacrylate Systems** (Grenzviskositäten und Polymerisationsgeschwindigkeiten in Systemen Methacrylsäureester-Alkylpolymethacrylate). (J. Polymer Sci. **20**, 387, 1956.) (9 ½ S.)

In Lösungen verschiedener Polymethacrylate und Copolymeren aus Methacrylaten in Methacrylsäurealkylestern tritt mit zunehmender Alkylkettenlänge des Methacrylester-Lösungsmittels eine Abnahme der Grenzviskosität ein. Mit Redox aktivierte Aufschlemmungen aus verschiedenen Polymeren und Alkylestern von Methacrylsäure

wurden hinsichtlich Spitzentemperaturen und Polymerisationszeiten untersucht. Es zeigt sich die Annahme bestätigt, daß die Verträglichkeit von Polymer und Monomer in dieser Aufschlämmung – die durch den hohen Wert der Grenzviskosität für das Polymer im gleichen Monomeren angezeigt wird – für die erfolgreiche Polymerisation wesentlich ist. J. Rasper (Frankfurt a. M.)

Bamford, C. H. und A. D. Jenkins-Maidenhead, **Kinetics of Bulk Polymerization of Acrylonitrile** (Polymerisationsgeschwindigkeit von Acrylnitril). (J. Polymer Sci. **20**, 405, 1956.) (4½ S.)

Kritische Stellungnahme zu einer Arbeit von Durup und Magan über die Polymerisationsgeschwindigkeit von Acrylnitril mit dem Hinweis, daß die Annahme konstanter Geschwindigkeitskoeffizienten eine sehr grobe Vereinfachung ist, da die Ausbreitungs- und Abbruchskoeffizienten vom Ausmaß des Radikal-Einschlusses abhängig sind und dieses von den Versuchsbedingungen abhängt. An Hand einer graphischen Darstellung der Photopolymerisation und des Nach-Effektes wird aufgezeigt, daß ein Abbruchsmechanismus herrscht, der schneller ist als der von Durup und Magan angenommene und der die Deutung der Beschleunigungsperiode als bloßen Vor-Effekt ausschließt.
J. Rasper (Frankfurt a. M.)

Prevot-Bernas, A. und J. Sebban-Danon (Laboratoire de Chimie Physique, Faculté des Sciences de Paris). **Über gewisse Eigenarten der radiochemischen Polymerisation von Acrylnitril. 1. Änderung der Bruttogeschwindigkeit und der Molekulargewichte als Funktion der Intensität.** (J. Chim. Phys. **53**, 418–421, 1956.)

Die Kinetik der Blockpolymerisation von Acrylnitril bei Anregung durch γ-Strahlung wird studiert; sie weicht von der klassischen homogenen Polymerisation ab, da das Polymere im Monomeren nicht löslich ist. Speziell wird die Beziehung zwischen Bruttogeschwindigkeit und Startgeschwindigkeit untersucht; es wird gefunden, daß die Bruttogeschwindigkeit, nach einer anfänglichen Beschleunigung, der Gleichung: $V_g = KI^{0,8}$ gehorcht, wobei V_g die Bruttogeschwindigkeit, I die Intensität der Strahlung und K eine Konstante ist. Die Mol-Gewichte werden viskosimetrisch bestimmt, und aus der Abhängigkeit des Polymerisationsgrades von der Brutto- bzw. der Startgeschwindigkeit (Extrapolation von $1/P = f(I^{0,2})$ auf $I = 0$) wird die Übertragungskonstante berechnet. Es ergibt sich $C_{tr} = 2{,}8\ 10^{-5}$ bzw. $3{,}5\ 10^{-5}$, je nachdem, welche Formel für die Mol.-Gewichts-Bestimmung angewandt wurde. Abschließend werden kinetische Schemen diskutiert, die dem anomalen Verlauf der Polymerisation entsprechen.
W. Krull (Berlin-Dahlem)

Gross, B. und R. M. Fuoss (Sterling Chemistry Laboratory, Contribution No 1319, Yale University, New Haven, Connecticut). **Elektrische Eigenschaften von Festkörpern. XIX. Ruß in polaren und nicht polaren Polymeren.** (J. Phys. Chem. **60**, 474–480, 1956.)

Leitfähigkeit, Dielektrizitätskonstante und Verlustfaktor tang δ von polaren und nicht polaren Polymeren, welche Ruß enthalten, werden gemessen. Die untersuchten Systeme sind Butadien-Acrylnitril und Butadien-Styrol, wobei der Rußgehalt zwischen 0 und 96 Gewichtsteilen, auf 100 Gewichtsteile Elastomer, liegt. Ist der Durchmesser der Rußpartikel größer als 100 mμ, so kann die Dielektrizitätskonstante nach Bruggmann berechnet werden, bis zu einem Rußgehalt von 60 Gewichtsteilen. Die in Diagrammen und Tabellen mitgeteilten Meßergebnisse werden diskutiert.
W. Krull (Berlin-Dahlem)

Allen, P. E. M., J. M. Downer, G. W. Hastings, H. W. Melville, P. Molyneux und J. R. Urwin (Department of Chemistry, University of Birmingham, England). **Neue Methoden zur Herstellung von Block-Mischpolymeren.** (Nature **177**, 910–912, 1956.)

Drei Methoden werden beschrieben, die zur Herstellung von Block-Mischpolymeren geeignet sind:

1. Dihydroperoxydmethode. Es wird ein Polymeres hergestellt, das eine Hydroperoxydendgruppe enthält. Dieses Produkt wird gereinigt und fraktioniert und kann dann, dank seiner Endgruppe, die Polymerisation eines zweiten Monomeren einleiten.

2. Emulsionsmethode. Bei der Emulsionspolymerisation kann ein Kettenabbruch nur durch Diffusion eines Initiatorradikals in die Polymerenpartikel erfolgen. Entfernt man Initiator und Monomeres, so werden aktive Polymerenradikale in den Partikeln eingeschlossen; setzt man nun die Emulsion eines zweiten Monomeren hinzu, so können die Radikale weiterwachsen und ein Block-Mischpolymerisat bilden.

3. Ultraschallmethode. Bei der Bestrahlung von Polymerenlösungen mit Ultraschall werden die Polymerenketten unter Bildung freier Radikale gespalten. Führt man die Bestrahlung in Gegenwart eines fremden Monomeren aus, so können die Spaltprodukte eine Block-Mischpolymerisation einleiten.
W. Krull (Berlin-Dahlem)

Blout, E. R. und R. H. Karlson (Laboratory of the Children's Cancer Research Foundation, The Children's Medical Center, Boston 15, Mass. USA). **Polypeptide. III. Die Synthese von Poly-γ-benzyl-L-glutamaten mit hohem Molekulargewicht.** (J. Amer. Chem. Soc. **78**, 941–946, 1956.)

γ-Benzyl-N-carboxy-L-glutaminsäureanhydrid läßt sich durch Initiatoren wie Ätznatron, Natriummethylat, Natriumborhydrid und Triäthylamin zu Polypeptiden mit einem Molekulargewicht von über 500000 und einem Polymerisationsgrad von über 2000 polymerisieren. Das Molekulargewicht der Polymeren wird mit dem Anhydrid-Initiator-Verhältnis (A/I) in Beziehung gebracht, ist aber stets höher als für ein gegebenes A/I berechnet. Bei Initiierung durch Triäthylamin ist das Molekulargewicht in weiten Grenzen unabhängig von der Initiatormenge. Durch Erhöhen der Anhydridkonzentration und Steigerung der Polymerisationstemperatur über 30° wird das Molekulargewicht der Polymeren erniedrigt. Es ist weiterhin abhängig vom angewandten Lösungsmittel.

Die Reaktionen, die zwischen den Initiatoren und dem Anhydrid ablaufen können und maßgebend dafür sind, daß die Molekulargewichte höher sind als berechnet, werden erörtert.
A. Giller (Wiesbaden)

Bamford, C. H. und E. F. T. White (Courtaulds Ltd., Research Laboratory, Lower Cookham Road, Maidenhead, Berks.). **Tertiäre Amine als Ketten-Überträger und ihr Gebrauch zur Synthese von Block-Mischpolymeren.** (Trans. Faraday Soc. **52**, 716–726, 1956.)

Es wird gezeigt, daß tertiäre Amine sehr wirksame Überträger, speziell bei der Polymerisation von Acrylnitril und Methyl-acrylat, sind. Die Übertragungskonstanten von sieben verschiedenen Aminen für die Polymerisation von Acrylnitril werden bestimmt; desgleichen werden die Konstanten von Triäthylamin für die Polymerisation von fünf verschiedenen Vinyl-Monomeren angegeben. Der Mechanismus der Übertragungsreaktion wird studiert. Es kann gezeigt werden, daß die durch Übertragung entstehenden Ketten an einem Ende einen Aminrest tragen, und es wird angenommen, daß ein am α-C-Atom des Amins gebundenes H-Atom bei der Übertragung eine Rolle spielt. Im Falle des Acrylnitrils und des Methyl-acrylates kann der Übertragungszustand durch Resonanz stabilisiert werden, und aus den Versuchsergebnissen geht hervor, daß die Übertragung mit denjenigen Monomeren bevorzugt verläuft, welche gute Elektronenakzeptoren sind.

Eine Methode zur Herstellung von Block-Mischpolymeren wird beschrieben: Wird die Polymerisation bei hoher Aminkonzentration ausgeführt, so hat praktisch jedes Polymerenmolekül ein basisches Endglied. Polymerisiert man die so hergestellten Polymerenmoleküle mit einem fremden Monomeren, so wirken die Polymerenmoleküle als makromolekulare Überträger. Es entstehen also zwei, aus verschiedenen Monomeren aufgebaute Ketten, verbunden durch ein tertiäres Amin.

W. Krull (Berlin-Dahlem)

Gilbert, H., F. F. Miller, S. J. Averill, E. J. Carlson, V. L. Polt, H. J. Heller, F. D. Stewart, R. F. Schmidt und H. L. Trumbull (The B. F. Goodrich Co., Research Center, Avon Lake, Ohio). **Vinylidencyanid, VII. Mischpolymerisation.** (J. Amer. Chem. Soc. **78**, 1669–1675, 1956.)

Es wird die Mischpolymerisation von Vinylidencyanid mit 16 Vinylmonomeren und einem Dien beschrieben. Für 15 Systeme wurden die Mayo-Lewis-Mischpolymerisationsgleichungen aufgelöst. Angegeben werden die Reaktivitätskonstanten der Monomeren (r_1 und r_2), die $r_1 \cdot r_2$-Produkte und die relativen Reaktivitäten ($^1/r_1$) der Monomeren gegenüber dem freien Vinylradikal.

Für Vinyläther-Vinylidencyanidsysteme können keine r-Werte angegeben werden, weil bei diesen Systemen eine gleichzeitige Anionen- und Kationenpolymerisation stattfindet.

Vinylidencyanid-Comonomersysteme alternieren stark bei der Mischpolymerisation. In geringem Ausmaß wird dieser Effekt nur bei Gemischen mit Dichloräthylen beobachtet. Bei den in hohem Maße alternierenden Mischpolymerisationen von Vinylidencyanid mit Styrol oder Dichlorstyrol findet eine schnelle „Kreuz"-Initiierung statt. Die Radikale entstehen in diesem Falle durch eine bimolekulare Reaktion, an der beide Monomeren beteiligt sind. Der Effekt ist von Walling für stark alternierende Monomerenpaare vorausgesagt worden.

Für Vinylidencyanid werden die Price-Alfrey-„e"- und „Q"-Werte berechnet.

A. Giller (Wiesbaden)

Gregor, H. P., M. J. Hamilton, J. Becher und F. Bernstein-Brooklyn, N. Y., **Studies on Ion Exchange Resins. XIV. Titration, Capacity and Swelling of Methacrylic Acid Resins** (Untersuchungen über Ionenaustauscherharze. XIV. Titration, Kapazität und Quellung von Methacrylsäureharzen). (J. phys. Chem. **59**, 874, 1955.) ($7^1/_8$ S.)

Die Titrationskurven von verzweigten Polymethacrylsäure-Polymeren zeigen den für Polysäuren typischen Verlauf. Die Polysäuren sind beträchtlich schwächer als ihre linearen Analoge, wenn sie bei der gleichen Salzkonzentration gemessen werden, die hohe Donnankonzentration im Gel ergibt. Untersucht wurde ferner der Einfluß eines Ersatzes von Alkali- durch quaternäre Ammoniumbasen. Die Quellung der Harze war bei großen Gegenionen stärker, was ein höheres Kettenpotential andeutet. Lithium-, und noch stärker Natriumionen, assoziieren mit der Polysäure, wie durch Quellungsmessungen bestätigt wurde.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Keane, J. J. und R. S. Stein-Amherst, Mass., **The Scattering of Light From Thin Polymer Films. II. Scattering from Polyethylene** (Lichtstreuung von dünnen Filmen von Polymeren. II. Streuung von Polyäthylen). (Biochim. Biophys. Acta **20**, 327–350, 1956.) (24 S.)

Versuch zur Charakterisierung von Polyäthylen durch Anwendung der Lichtstreuungsmethode auf das feste Polymere an Hand der Theorie von Debye und Bueche. Die Ergebnisse berechtigen zur Annahme, daß ein bestimmter Abstand zwischen kristallinen Bezirken in Sphäroliten besteht. Wird dieser Abstand erreicht, so kann weitere Aggregation nur dann auftreten, wenn sich mehr kristallisierte Substanz an die Peripherie des Sphäroliten mit dem gleichen Abstand anschließt oder durch Befestigung bestehender kristalliner Bezirke.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Wiley, R. H. und S. F. Reed, jr. (College of Arts and Sciences, Department of Chemistry, Univ. of Louisville, Kentucky). **Sulfonierte Styrole. Polymere und Mischpolymere von Kalium-p-vinylbenzolsulfonat.** (J. Amer. Chem. Soc. **78**, 2171–2178, 1956.)

Kalium-p-vinylbenzolsulfonat, hergestellt durch gleichzeitige HBr-Abspaltung und Hydrolyse von p-(β-Bromäthyl)-benzolsulfochlorid, wurde in Dimethylformamidlösung mit t-Butylperazetat polymerisiert. Das aus dieser Lösung ausfallende wasserlösliche Polymere ergibt in verdünnten Lösungen höhere reduzierte Viskositäten als die früher in wäßriger Lösung hergestellten Polymeren.

Vernetzte, unlösliche Mischpolymere wurden aus Kalium-p-vinylbenzolsulfonat, Styrol und Divinylbenzol mit 90% Ausbeute erhalten. Die Zusammensetzung der Mischpolymeren steht im Einklang mit der Zusammensetzung des ursprünglichen Monomerengemisches.

A. Giller (Wiesbaden)

Inokuchi, K. (Department of Chemistry, Faculty of Science, Ochanomizu University, Tokyo, Japan). **Rheologie von Oberflächenfilmen. V. Mechanisches Verhalten und Strukturen von Nylon-6 an der Grenzfläche Luft/Wasser.** (Bull. Chem. Soc. Japan **29**, 490–497, 1956.)

Oberflächenfilme von Nylon-6 an der Grenzfläche Luft/Wasser wurden elektronenmikroskopisch beobachtet im Rahmen einer Untersuchung von Oberflächendruck und -potential. Bei Mikrofibrillen von etwa 40 Å Stärke war nur eine einzige Struktur festzustellen, die aus dem bei großem Ausbreitungsraum vorliegenden monomolekularen Film beim Übergang zu polyfibrillären Lagen während des Kompressionsprozesses gebildet wird. Es waren zwei Typen von Netzstrukturen des Filmes zu unterscheiden, nämlich der monomolekulare,

der dann vorliegt, wenn genügend Platz zur Verfügung steht, und der Mikrofibrillen-Typus, der erst bei starker Einengung entsteht. Für den Gesichtspunkt, daß der bei diesem Film gemessene Oberflächendruck nicht dem osmotischen entspricht, wie gewöhnlich angenommen wird, sondern eng mit der Oberflächenelastizität des Filmes zusammenhängt, konnten viele Hinweise geliefert werden. Ferner wurde festgestellt, daß die Mikrofibrillen bei der Kompression im rechten Winkel zur Druckrichtung orientiert werden. Diese Erscheinung wird durch die Anisotropie des Oberflächendruckes erklärt, der bei der Kompression des Filmes auftritt.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Wall, L. A. u. M. Tryon (National Bureau of Standards, Washington 25, D. C., USA). **Thermische und photochemische Prozesse in Polystyrol im Glaszustand.** (Nature **178**, 101–102, 1956.)

Nylon- und Polystyrolfilme zeigen bei UV-Bestrahlung eine Nachwirkung. An Hand der experimentell aufgenommenen Absorptionsspektren werden die Hinweise für die in Polystyrol vermutlich dafür verantwortlichen Mechanismen diskutiert.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Bamford, C. H., A. D. Jenkins und R. Johnston-Maidenhead, **Determination of the Rate of Initiation in Vinyl Polymerization** (Bestimmung der Auslösungsgeschwindigkeit der Vinylpolymerisation). (Nature **177**, 992–993, 1956.) (1¼ S.)

Bericht über die Untersuchung der Polymerisation bei einer Reihe von Vinyl-Monomeren in bestimmten nicht-wäßrigen Medien bei Gegenwart von Ferrichlorid. Die Ergebnisse werden aufgeführt und diskutiert. E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Tsuruta, T. und J. Furukawa-Osaka, **N-Dialkylaniline as a Solvent of Polyvinyl chloride** (N-Dialkylanilin als Lösungsmittel für Polyvinylchlorid). (Bull. Chem. Soc. Japan **29**, 439, 1956.) (¾ S.)

Polyvinylchlorid löst sich in N-Dialkylanilin, aber es ist praktisch unlöslich in nichtsubstituiertem Anilin. Über einige Eigenschaften der Dialkylanilinlösung von PVC, besonders ihre Viskosität, wird berichtet. E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Gregor, R. P., L. B. Luttinger und E. M. Loebl-Brooklyn, **Metal-Polyelectrolyte Complexes. IV. Complexes of Polyacrylic Acid with Magnesium, Calcium, Manganese, Cobalt, and Zinc** (Metall-Polyelektrolyt-Komplexe. IV. Komplexe von Polyacrylsäure mit Magnesium, Calcium, Mangan, Kobalt und Zink). (J. phys. Chem. **59**, 990, 1956.) (1 S.)

Beschreibung der Bildung von Komplexen zwischen Polyacrylsäure und Magnesium, Calcium, Mangan (II), Kobalt (II) und Zink. Die Komplexkonstanten sind hier stets wesentlich geringer als im früher untersuchten Fall des zweiwertigen Kupfers. E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Doty, P., J. H. Bradbury und A. M. Holtzer-Cambridge, **Polypeptides. IV. The Molecular Weight, Configuration and Association of Poly-γ-benzyl-l-glutamate in Various Solvents** (Polypeptide. IV. Molekulargewicht, Konfiguration und Assoziation von Poly-γ-benzyl-l-glutaminat in verschiedenen Lösungsmitteln). (J. Amer. Chem. Soc. **78**, 947, 1956.) (8 S.)

Es existieren zwei Klassen von Lösungsmitteln, in denen Poly-γ-benzyl-l-glutaminat nicht assoziiert. In der ersten Gruppe (Dimethylformamid, Kresol, Chloroform-Formamid) ergaben sich für die gleiche Probe stets dieselben Werte für die Eigen-(-intrinsic-)Viskositäten, die mit den Molekulargewichten stark ansteigen. Es ließ sich zeigen, daß hier die α-Helixkonfiguration vorliegt. In der zweiten Gruppe (Dichloressigsäure) existiert die gleiche Abhängigkeit der Eigen-(-intrinsic-)Viskosität wie bei typischen statistisch geknäulten Polymeren. Molekülassoziation tritt in Lösungsmitteln ein, die nur sehr geringes oder gar kein H-Bindungsvermögen besitzen (z. B. gereinigtes Chloroform, Dioxan und Benzol). In diesen Fällen steigt die Viskosität als Folge der Assoziation stark an.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Blout, E. R. und A. Asadourian-Boston, Mass., **Polypeptides. V. The Infrared Spectra of Polypeptides Derived from γ-Benzyl-l-glutamate** (Polypeptide. V. Die Infrarot-Spektren der vom γ-Benzyl-l-Glutaminat abgeleiteten Polypeptide). (J. Amer. Chem. Soc. **78**, 955–61, 1956.) (6½ S.)

Die Ultrarot-Absorptionsspektren der α- und der β-Form von γ-Benzyl-l-Glutaminat-Peptiden wurden aufgenommen, und die Bedingungen und Charakteristika für das Auftreten der beiden Modifikationen werden diskutiert. Ein $\beta \rightarrow \alpha$-Übergang ließ sich experimentell nicht nachweisen.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Hoeve, C. A. J. (National Chemical Research Laboratory, Pretoria, South Wales, Südafrika). **Molekulargewichtsverteilung von thermisch polymerisierten Triglyzeridölen. II. Der Einfluß intramolekularer Reaktionen.** (J. Polymer Sci. **21**, 11 bis 18, 1956.)

In der Theorie von Flory ist die Möglichkeit der Ringbildung nicht enthalten, ihre statistische Behandlung kann jedoch auch auf solche Fälle ausgedehnt werden. Hierfür wird ein Modell entworfen, das besonders auf intramolekulare Reaktionen eingeht. Mit dessen Hilfe können die Molekulargewichtsverteilung und die durchschnittlichen Molekulargewichte berechnet und mit experimentellen Ergebnissen verglichen werden.

J. Rasper (Frankfurt a. M.)

Luttinger, L. u. H. G. Cassidy (Sterling Chemistry Laboratory, Yale University, New Haven, Conn., USA). **Elektronenaustausch-Polymere. III. Das Ionenaustausch- und Elektronenaustausch-Verhalten von hydrophilen Hydrochinon-Copolymeren.** (J. Polymer Sci. **20**, 417–430, 1956.)

Die Sulfonierung eines Copolymeren aus Alpha-Methylstyrol, Divinylbenzol und Vinylhydrochinon liefert ein wasserlösliches Harz mit guten reversiblen Austauscheigenschaften. Auch diese Redoxkapazität ist hoch und reversibel gegen saure Brom- und KJ-Lösung bis zum p_H 4,7. Ab p_H 8,5 und durch Ceri- und Ferri-Ionen schon bei geringen p_H-Werten wird die Redoxfunktion irreversibel abgebaut. Der dabei auftretende Verlust an Austausch und Redoxkapazität wird auf Vernetzung der Polyelektrolytketten zurückgeführt. Kationen- und Elektronenaustauschgleichgewichte beeinflussen einander nicht. Die Verwendung von Vinylpyridin als Copolymer liefert ähnliche, aber nur schwer deutbare Ergebnisse. Zur Verbesserung der Eigenschaften werden andere Copolymere vorgeschlagen. J. Rasper (Frankfurt a. M.)

Livingston, P. I. (Chemical Research Laboratory, Polaroid Corporation, Cambridge 39, Mass., USA). **Poly-alpha, beta, beta-Trifluorostyrol.** (J. Polymer Sci. **20**, 485–490, 1956.)

Poly-Trifluorostyrol ist in seinen Eigenschaften dem Poly-Tetrafluorostyrol ähnlich, im Gegensatz zu diesem in einigen organischen Lösungsmitteln löslich. Hier wird eine verbesserte Darstellungsmethode für das Monomere beschrieben. Die Polymerisation kann durch anodische oder durch Emulsionspolymerisation erfolgen. Die Eigenschaften, u. a. das Infrarotadsorptionsspektrum und die Dielektrizitätskonstante, werden beschrieben. Copolymerisation wurde erfolgreich versucht mit Trifluorostyrol und mit Styrol. Für das letztere Copolymere werden die Polymerisationskurve und die Konstanten angegeben und diskutiert.

J. Rasper (Frankfurt a. M.)

Marvel, C. u. a. (Noyes Chemical Laboratory, University of Illinois, Urbana, Ill., USA). **Copolymerisation von Trialkyl-Aconitat mit Butadien und einigen Vinyl-Monomeren.** (J. Polymer Sci. **20**, 437–446, 1956.)

Da die Polymerisation und Copolymerisation von Trialkylaconitat einigermaßen überrascht, wurde die Reaktivität für die Copolymerisation mit Butadien, Styrol, Acrylonitril und Vinylchlorid untersucht. Der erwähnte Ester ist bei der durch freie Radikale gestarteten Copolymerisation sehr aktiv, während mit Aconitsäure keine Copolymerisation erreicht werden konnte. Das Copolymer Butadien-Trimethylaconitat weist beachtliche Ölwiderstands- und Spannungseigenschaften auf, die sich jedoch bei tieferen Temperaturen verschlechtern.

J. Rasper (Frankfurt a. M.)

Maxwell, B. (Princeton University Plastics Laboratory, Princeton, New Jersey, USA). **Eine Untersuchung über die dynamisch-mechanischen Eigenschaften von Polymethylmethacrylat.** (J. Polymer Sci. **20**, 551–566, 1956.)

Es wird gezeigt, daß die dynamischen Eigenschaften von Polymeren in einem weiten Temperatur- und Frequenzbereich mit einer relativ einfachen Testmethode untersucht werden können. Die Messungen werden ausgeführt mit einer abgeänderten Apparatur vom Kimball-Typ zwischen —20° und 80° und zwischen 60×10^{-4} und $1{,}6 \times 10^{2}$ Hertz an Polymethylmethacrylat, Polystyrol, Nylon und Polyäthylen, und die Ergebnisse werden nach der Molekulartheorie diskutiert. Ein qualitativer Zusammenhang zwischen dynamischen Eigenschaften und technischen Anforderungen wird herausgearbeitet. Als praktische Methode zur Charakterisierung von Kunststoffen hinsichtlich ihrer technischen Verwendbarkeit wird eine dreidimensionale Darstellung von Modul und Verlustfaktor in Abhängigkeit von Frequenz und Temperatur vorgeschlagen.

J. Rasper (Frankfurt a. M.)

Okamura, S. u. T. Higashimura (Department of Textile Chemistry, Kyoto University Kyoto, Japan). **Induktionsperiode bei der kationischen Polymerisation des Systems Styrol-Zinnchlorid-Benzol.** (J. Polymer Sci. **20**, 581–583, 1956.)

Induktionsperioden treten in jedem Falle auf und sind umgekehrt proportional der Konzentration an Katalysator und an Monomer. Es gelingt jedoch, durch Zugabe von Reaktionsgemisch, das nach 90%iger Polymerisation entnommen wurde, oder von Reaktionsgemisch, welches 15 Stunden bei 5° C gestanden hat, die Induktionsperiode vollkommen zu unterbinden. Es wird daraus geschlossen, daß die Induktionsperiode die zur Bildung aktiver Komplexe zwischen Monomerem und Katalysator erforderliche Zeit ist.

J. Rasper (Frankfurt a. M.)

Slichter, W. P. (Bell Telephone Laboratories, Inc., Murray Hill, New Jersey). **Zur Gestaltskunde hochkristalliner Polyäthylene.** (J. Polymer Sci. **21**, 141–143, 1956.)

Die Entwicklung ionischer Katalysatoren für die Tieftemperaturpolymerisation von Äthylen führt zur Herstellung von Polymeren hoher Kristallinität. Beim Vergleich der Röntgendiagramme solcher Polyäthylene mit denen hochverzweigter Proben wurde bei den ersteren ein auf Kristallinität hinweisender Ring (bei 4,56 Å) gefunden, während der sonst vorherrschende „amorphe" Lichthof sehr viel schwächer war. Um 600% kaltgereckte, ionisch katalysierte Polyäthylene zeigen einen zusätzlichen äquatorialen Reflex (ebenfalls bei 4,56 Å), der beim Tempern etwas geschwächt wird. Demnach scheint das hochkristalline Material außer den orthorhombischen Kristalliten noch kristalline Bezirke zweiter Ordnung zu enthalten.

J. Rasper (Frankfurt a. M.)

Tjader, T. C. u. T. F. Protzman (Physics Laboratory, Rohm and Haas Company, Bristol, Penna., USA). **Die thermische Ausdehnung von gestrecktem Polymethylmethacrylat.** (J. Polymer Sci., **20**, 591–592, 1956.)

Gestrecktes Methylmethacrylatpolymeres ist, vermutlich infolge Ausrichtung der Polymerenmoleküle, anisotrop, da sich in Richtung der angewandten Kraft eine Symmetrieachse ausbildet. Der Volumenausdehnungskoeffizient γ ist $\gamma = \alpha + 2\beta$, wenn α und β die linearen Ausdehnungskoeffizienten parallel und senkrecht zur Symmetrieachse sind. Die thermische Volumenausdehnung von gestreckten Polymeren ist anscheinend genau so groß wie die der unorientierten Polymeren.

J. Rasper (Frankfurt a. M.)

Tung, L. H. (Polychemicals Research Department, High Pressure Laboratory, The Dow Company, Midland, Michigan, USA). **Fraktionierung von Polyäthylen.** (J. Polymer Sci. **20**, 495–506, 1956.)

Um durch Kristallinität bedingte Komplikationen auszuschalten, wurde die Fraktionierung 15–20° oberhalb des kristallinen Schmelzpunktes von Polyäthylen durchgeführt. Es werden ein Extraktions- und ein Fällungsverfahren beschrieben, wobei Xylol als Lösungs- und Triäthylenglykol als Fällungsmittel dienen, und die Eigenviskositäten der Fraktionen werden gemessen. Eine Methode wird angegeben, welche in der Konstruktion der differentiellen Verteilungskurven aus den experimentellen Daten die graphische Differentiation auszuschließen gestattet und die sich bei der Prüfung an anderen Fraktionierungsergebnissen bewährte.

J. Rasper (Frankfurt a. M.)

Coleman, B. D. (E. I. du Pont de Nemours & Co., Carothers Research Laboratory, Wilmington, Delaware, USA). **Anwendung der Theorie der absoluten Reaktionsgeschwindigkeiten auf die Streckbarkeit von Polymerfasern.** (J. Polymer Sci. **20**, 447–455, 1956.)

Die Streckbarkeit einer Faser bis zum Abreißen E_b ist relativ unabhängig von der Belastungsgeschwindigkeit. Diese scheinbare Konstanz von E_b war der Anlaß, unter Anwendung eines willkürlichen Belastungsschemas ein allgemeines Prinzip für die zum Abreißen einer Faser nötige Zeit aufzustellen. Es wurde dabei unterschieden zwischen 1. stillen, 2. linear mit der Zeit zunehmenden und 3. sinusförmig wechselnden Belastungen. Die Ergebnisse wurden nach Eyring's Theorie der absoluten Reaktionsgeschwindigkeiten interpretiert. Die Abhängigkeit der Reißfestigkeit von der Meßgeschwindigkeit kann aus den Untersuchungsergebnissen der stillen Belastung errechnet werden. Die Reißfestigkeiten wurden im Bereich von $0{,}14 \times 10^9$ bis $4{,}8 \times 10^9$ dyn cm^{-2} sec^{-1} bestimmt und gute Übereinstimmung mit den durch die Theorie vorausgesagten Werten gefunden.

J. Rasper (Frankfurt a. M.)

Bartlett, P. D. u. D. S. Trifan (Converse Memorial Laboratory, Harvard University, Cambridge, Mass., USA). **Einige Untersuchungen mit Schwefel als Inhibitor für die Styrol-Polymerisation.** (J. Polymer Sci. **20**, 457–476, 1956.)

Die Wirkung von Schwefel als Inhibitor bei der Styrolpolymerisation wurde mittels drei Methoden untersucht: erstens wurde die Änderung der Viskosität mit der Zeit verfolgt, zweitens die Volumenänderung mit der Zeit, drittens wurden die Produkte der durch Schwefel inhibierten Styrolpolymerisation analytisch untersucht. Zunächst entstehen Polysulfide mit etwa acht Schwefelatomen je Polymerenmolekül. Während des Polymerisationsvorganges nimmt diese Zahl und die Inhibitionskraft ab. Die Aktivität der Polysulfide als Kettenübertragungspartner bleibt erhalten, und dadurch wird eine geringe Startreaktion bewirkt. Schließlich ist die Polymerisationsgeschwindigkeit etwa doppelt so groß wie die normale thermische. Die Inhibitionskonstante für Schwefel-Styrol-Systeme soll ungefähr 52 betragen.

J. Rasper (Frankfurt a. M.)

Beachell, H. C. u. S. P. Nemphos (Chemistry Department, University of Delaware, Newark, Delaware). **Oxydativer Abbau von Polyäthylen.** (J. Polymer Sci. **21**, 113–124, 1956.)

Es wird der Abbau von Polyäthylen durch verschiedene Oxydationsmittel (molekularer Sauerstoff, Ozon, rauchende Salpetersäure) bei verschiedenen Drucken und Temperaturen untersucht, und die Oxydationsprodukte werden an Hand ihrer Infrarotspektren analysiert. Insbesondere wird aus der Sauerstoffaufnahme und aus der Geschwindigkeit der Zunahme der =C=O-Bande die Kinetik der Oxydation berechnet. Als Aktivierungsenergie werden für die O_2- und Ozonreaktionen 8–9 kcal/Mol und für die HNO_3-Oxydation 35,6 kcal/Mol angegeben.

J. Rasper (Frankfurt a. M.)

Black, R. M. (British Insulated Callender's Cables, Ltd., Research Organization, **38**, Wood Lane, London W 12, England). **Einfluß der Temperatur auf die Vernetzung von Polyäthylen durch energiereiche Strahlung.** (Nature, **178**. 305–306, 1956.)

Die Erscheinung, daß der Abbau von Polymeren durch Gammastrahlung durch Temperaturerhöhung stark begünstigt wird, läßt einen ähnlichen Einfluß der Temperatur auf die Bildung von Querverbindungen durch energiereiche Strahlung vermuten. Messungen des Elastizitätsmoduls, der für gummiähnliche Polymere in direkter Beziehung zum Vernetzungsgrad steht, an Polyäthylenproben, die im Temperaturbereich von 77–348°K der Gammastrahlung einer 400-Curie-Kobaltquelle ausgesetzt und deren Energieaufnahmen mit der Ferrosulfat-Dosimetrie bestimmt wurden, bestätigten es. Es wird angenommen, daß bei den drei Schritten des Vernetzungsmechanismus (1. Anregung oder Energieadsorption, 2. Dissoziation oder Radikalbildung, 3. Wechselwirkungsreaktionen zwischen den Radikalen zu stabilen Produkten) der Temperatureinfluß nur in den letzten beiden Schritten zum Tragen kommt.

J. Rasper (Frankfurt a. M.)

Frost, A. E. (Dow Chemical, Co., Franningham. Mass., USA). **Polyaminopolycarbonsäuren aus Polyäthylenaminen.** (Nature, **178**, 322, 1956.)

Die Säuredissoziations- und Metallchelat-Stabilitätskonstanten von Homologen der Äthylendiamintetraessigsäure sind von der Länge der Alkylkette abhängig. Zum weiteren Studium dieses Einflusses wurden deshalb aus Polyäthylenaminen Diäthylentriaminpentaessigsäure und Triäthylentetraaminhexaessigsäure hergestellt und deren elektrolytisches Verhalten durch potentiometrische Messungen mit dem Beckman Modell G p_H-Meter untersucht. Die Gleichgewichtskonstanten wurden nach Schwarzenbach berechnet. Bei der Neutralisation mit KOH trat bei der ersten Säure ein starker Knickpunkt beim Trikaliumsalz, bei der zweiten Säure ein schwacher beim Tri- und ein starker beim Tetrakaliumsalz auf.

J. Rasper (Frankfurt a. M.)

Collinson, E. u. F. S. Dainton (School of Chemistry, the University, Leeds 2, England). **Kettenabbruch bei der Vinylpolymerisation durch Metallsalze.** (Nature **177**, 1224–1225, 1956.)

Eisen(III)-Salze in nichtwäßrigen Lösungsmitteln werden durch Polymer-Radikale zu Eisen(II) reduziert; die Bildungsgeschwindigkeit zweiwertigen Eisens ist der Polymerisationsstartgeschwindigkeit gleichzusetzen. In der vorliegenden Arbeit wird darzulegen versucht, daß 1. die Reduktion und Oxydation organischer Radikale durch Metallsalze eine allgemeine Erscheinung ist, 2. daß die Polymerisationsgeschwindigkeit abhängt von den Polymerradikalen, 3. daß sie abhängt von der Natur des Metallions, 4. daß man in Polymerisationssystemen mit geringer Wahrscheinlichkeit der Kettenübertragung diese Reaktion verwenden kann zur Berechnung des durchschnittlichen Polymerisationsgrades und 5. daß diese Reaktion brauchbar ist für das Studium der Nacheffekte.

J. Rasper (Frankfurt a. M.)

Josien, M. L., P. Pineau u. M. Paty (Faculté des Sciences, Bordeaux, Frankreich). **Vergleich von Infrarot- und kryoskopischen Studien an Lösungen von Pyrrol in nichtpolaren Lösungsmitteln. Bildung von Polymeren.** (J. Chem. Phys. **24**, 1261–1262, 1956.)

Die Erscheinung, daß das Infrarotspektrum von Pyrrol in CCl_4 zwei Banden zeigt, von denen die eine nur noch in sehr verdünnter Lösung, die andere nur in reinem Pyrrol erhalten bleibt, weist auf Assoziation hin, die schon von verschiedenen Autoren zu deuten versucht wurde. Unter Anwendung der kryoskopischen Methode von Prigogine wurde

nun gefunden, daß die Assoziation von Pyrrol nicht auf der dimeren Stufe stehen bleibt, sondern zu polymeren Komplexen führt. Die genauen Infrarotintensitäten und die Gleichgewichtskonstanten für die Bildung polymerer Komplexe nach Prigogine werden in einer späteren Mitteilung gebracht.

J. Rasper (Frankfurt a. M.)

Osterheld, R. K. u. M. M. Markowitz (Department of Chemistry, Cornell University, Ithaca, N. Y., USA). **Polymerisations- und Depolymerisationserscheinungen in Phosphat-Metaphosphat-Systemen bei höheren Temperaturen. IV. Kondensationsreaktionen von Alkalimetall-Hydrogen-Phosphaten.** (J. Phys. Chem. **60**, 863–867, 1956.)

Die Umwandlungen, welche saure Lithium- und Cäsium-Orthophosphate beim Erhitzen erleiden, wurden mittels chemischer, thermischer und Röntgen-Analyse verfolgt und die Ergebnisse durch bereits vorhandene Informationen anderer Alkali-Hydrogenphosphate ergänzt. Die relative thermische Beständigkeit dieser Salze wird damit gedeutet, daß die Kationen durch ihre Wirkung auf die Wasserstoffbindung deren Kraft und damit deren Beitrag zur freien Gitterenergie beeinflussen.

J. Rasper (Frankfurt a. M.)

Yumoto, H. (Nylon Laboratory, Research Department Toyo Rayon Co., Ltd., Ohe-cho Minato-ku, Nagoya, Japan). **Untersuchungen über das Kalt-Recken von Polymeren (Teil III). Das quasistatische Ziehen von Polycapramid. III. Der Einfluß von Wärmebehandlung und die Temperaturabhängigkeit der heterogenen Struktur in Polymeren.** (Bull. Chem. Soc. Japan **29**, 353–360, 1956.)

Aus den Dichten und aus dem Verhalten beim Recken bei verschiedenen Temperaturen wird auf die Koexistenz einiger Mikro-Regionen geschlossen. Diese sollen aus Mizellen, Kristalliten, teilweise oder vollkommen amorphen Bezirken und ihren Übergangsgebieten bestehen. Im Hinblick auf diese heterogene Mikrostruktur werden die aus der Dichte und aus dem Verhalten beim Recken in trockenem und feuchtem Zustand gewonnenen Erkenntnisse zu interpretieren versucht, da sie für die Beurteilung als Kunstfaser bedeutungsvoll erscheinen.

J. Rasper (Frankfurt a. M.)

6. Experimentelle Methodik

a) Methoden und Geräte

Giri, K. V.-Bangalore (Indien). **Agar-Elektrophorese an Zellophan- und Polyesterfilmen.** (Naturwiss. **43**, 226, 1956.) (½ S.)

Modifikation der elektrophoretischen Technik. – Vgl. auch über des Verfassers „Einfachen Elektrophoreseapparat" ebenda S. 232–233, sowie über die Technik ebenda S. 36.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Sims, R. P. A.-Ottawa, **Use of Gaseous Solvents in Measuring Molecular Weights by Signer's Isothermal Distillation Method** (Verwendung gasförmiger Lösungsmittel bei der Molekulargewichtsbestimmung nach Signers isothermer Destillationsmethode). (J. Polymer Sci. **20**, 415, 1956.) (1 S.)

Die Anwendung von gasförmigen Lösungsmitteln bei der Molekulargewichtsbestimmung in Signer-Röhren (wobei wegen des geringeren Dampfdruckes Dioctyl-Sebacat als Vergleichssubstanz dient) hat folgende Vorteile: 1. Das Lösungsmittel wird gasartig über P_2O_5 getrocknet. 2. Luft und nichtkondensierbare Gase werden durch häufiges Einfrieren und Abpumpen auf 10^{-6} mm Hg entfernt. 3. Das Gleichgewicht wird schnell bei 25° C erreicht, wenn während der Gleichgewichtseinstellung geschüttelt wird.

J. Rasper (Frankfurt a. M.)

Oertel, G. W.-Frankfurt a. M./Höchst. **Kleinkammer für Papierchromatographie.** (Naturwiss. **43**, 251, 1956.) (⅝ S.)

Die 10 × 7,5 × 5 cm große Einrichtung aus lösungsmittelfestem PVC-Kunststoff ergibt beispielsweise für Steroidgemische auch durchlauffraktionierte Chromatogramme.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Hibi, T. u. S. Takahashi. **Form von Objektivapertur, Astigmatismus und Auflösungsvermögen des Elektronenmikroskopes.** (Rev. Scient. Instr. **27**, 542, 1956.)

Die Abhängigkeit des Auflösungsvermögens von Material und Durchmesser der Apertur wurde untersucht. Daraus ergab sich, daß der Aufladungseffekt des Aperturmaterials das Auflösungsvermögen stark beeinflussen kann. Weiter wurde festgestellt, daß der Astigmatismus kleiner und die Auflösung um so besser ist, je mehr sich die Rundung der Objektivapertur dem Idealfalle nähert. Diese Tatsache kann sich entscheidend auswirken, wenn man ohne Verwendung eines Astigmators trotzdem hohes Auflösungsvermögen erreichen will.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Flodin, P. u. D. W. Kupke (The Institute of Biochemistry, University of Uppsala, Schweden). **Zonen-Elektrophorese in Zellulose-Säulen.** (Biochim. Biophys. Acta **21**, 368–376, 1956.)

Auf die Vorteile von Zellulosesäulen für die Zonenelektrophorese wird hingewiesen. Zellulose aus Papiermehl lieferte bessere Ergebnisse nach Säure/Alkohol-Behandlung. Substanzen mit kleinem Molekulargewicht und nicht-basische Proteine zeigten auf Papiermehl-Kolonnen scharfe Zonen, jedoch Proteine, besonders Serum-Albumin, häuften beim Durchlaufen der Kolonnen Verunreinigungen an, die im Ultravioletten absorbierten. Hochgereinigte, durch Säure/Alkoholyse aus Baumwolle gewonnene Zellulose lieferte Protein, das rein aus der Kolonne eluiert werden konnte. Obendrein trat bei Zonenelektrophorese auf Baumwollmehl keine irreversible Adsorption der basischen Proteine Ribonuklease und Lysozym ein.

Eine zweckmäßige Modifikation der geeigneten Apparatur und ein neues Verfahren zum Beschikken der Kolonnen werden beschrieben.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Tung, L. H. u. W. C. Taylor (The Dow Chemical Company, Polychemicals Research Department, Midland, Michigan, USA). **Eine bewährte Methode zur Herstellung von Rohren für die Dichtegradient-Bestimmung.** (J. Polymer Sci. **144–147**, 1956.)

Von den Autoren wurde bereits früher eine einfache Methode zur Bestimmung der Dichtegradienten angegeben. Das Verfahren besteht darin, daß eine Flüssigkeit von der Dichte ϱ_1 mit der Geschwindigkeit u_1 in ein Mischgefäß zu einer Flüssigkeit mit der Dichte ϱ_2 gegeben und diese Mischung zugleich über einen Syphon mit der Geschwindigkeit u_2 in das Gradienten-Rohr. Aus der

bekannten Dichte, den Geschwindigkeiten und den Volumina kann die unbekannte Dichte bestimmt werden. Dieses Verfahren wurde nun noch verbessert, insbesondere wurde eine Unkorrektheit bei der mathematischen Behandlung des Problems beseitigt und das verbesserte Verfahren den neuen Bedingungen angepaßt.

J. Rasper (Frankfurt a. M.)

Meyer-Arendt, J. (Department of Pathology, Ohio State University, Columbus, Ohio, USA). **Neue Methode zur Bestimmung der Trockensubstanz in mikroskopischen Partikeln.** (Science **123**, 1176, 1956.)

Diese neue Methode beruht nicht, wie die üblichen, auf optischer Interferenz, sondern auf einem optischen Schlieren-System. Die erforderliche Zusatzausrüstung zum Standardmikroskop sind ein Schlitzdiaphragma und ein Strichgitter von 175 Strichen je Zoll. Wenn Schlitz und Striche parallel stehen, dann wirkt der Schlitz als punktförmige Lichtquelle und projiziert das Gitter als Schatten in das Okular. Die Konturen der zu untersuchenden Zelle zeigen sich dabei durch typische Verschiebung einiger Striche an. Eine Gleichung wird angegeben, die hieraus die Menge wasserfreien Proteins zu berechnen gestattet.

J. Rasper (Frankfurt a. M.)

Weaver, C. u. P. Benjamin (Department of Natural Philosophy, Royal Technical College, Glasgow, England). **Bestimmung der Dicke von dünnen Filmen durch Strahlenbündel-Interferenz.** (Nature (London) **177**, 1030–1031, 1956.)

Bei der Bestimmung der Dicke von dünnen metallischen Filmen nach der Methode von Tolanski können, je nach Art der verwendeten metallischen Deckschicht, verschiedene Ergebnisse herauskommen. Es wurde nun gefunden, daß, wenn nicht, wie üblich, opakes Silber als Deckschicht dient, sondern nichtopakes Chrom, das Ergebnis in diesem Falle durch eine Phasenverschiebung bei der Reflektion verfälscht wird.

J. Rasper (Frankfurt a. M.)

Lewis, B. (Department of Physiology, University of Cape Town, Südafrika). **Elutionsapparatur für quantitative Papierelektrophorese.** (Biochim. Biophys. Acta **20**, 417, 1956.)

Beschreibung einer Apparatur, die die gleichzeitige Eluierung von 10 Papierstreifen (7 × 1,5 cm) in einem Minimum an Lösungsmittel gestattet. Beispielsweise gelang es, 2 μg Cortisol in 0,05 cm³ absolutem Aklohol ohne merklichen Verlust zu eluieren.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Knobloch, A. u. R. Vendrely (Centre de Recherches sur les Macromolécules, Strasbourg, Frankreich). **Ermittlung der Natur der Nukleoproteine durch eine analytische Methode.** (Nature **178**, 261–262, 1956.)

Die Bestimmung des Mengenverhältnisses zwischen Desoxyribonukleinsäure und Agrinin eignet sich als Schnellmethode zur Untersuchung der Natur des Kernproteins in Lebewesen, das mit der Desoxyribonukleinsäure im Zellkern verknüpft ist.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Polson, A. (C. S. I. R. u. U. C. T. Virus Research Unit, Department of Pathology, University of Cape Town Medical School, Mowbray, Cape, Südafrika). **Berechnung von Molekulargewichten aus Viskositäts- und Diffusionsdaten.** (Biochim. Biophys. Acta **21**, 185–187, 1956.)

Durch Kombination des Einsteinschen Viskositätsgesetzes mit der Stokes-Einstein-Gleichung läßt sich der Hydratationsfaktor eliminieren und so eine Methode zur Molekulargewichtsbestimmung gewinnen. Diese läßt sich für solche Proteine mit Erfolg anwenden, die normalerweise in Lösung auftreten und die nach elektronenmikroskopischen Aufnahmen kugelförmig sind und Reibungsverhältnisse > 1 ergeben. Anwendungsbeispiele für Proteine mit stark unterschiedlichen Molekulargewichten werden aufgeführt.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Nixon, H. L.-Harpenden, **Electronic Microscopy** (Elektronen-Mikroskopie). (Biochem. J. **63**, 34 p, 1956). (½ S.)

Bericht über den Umbau eines RCA-Elektronenmikroskopes (Type B) für spezielle Anwendungsgebiete, z. B. die Zählung von Viren. Unter gewöhnlichen Bedingungen beträgt sein Auflösungsvermögen 30–40 Å, aber es lassen sich auch 20 Å erreichen.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Harrington, W. F., P. Johnson und R. H. Ottewill-Cambridge, **An Improved Method for Measuring Degree of Polarization** (Eine verbesserte Methode zur Messung des Polarisationsgrades). (J. Biol. Chem. **63**, 349–352, 1956.) (4 S.)

Beschreibung einer verbesserten Apparatur zur Messung des Polarisationsgrades und ihrer Eichung durch das von einer Glasplatte bei variierender Einfallsrichtung transmittierte Licht.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Dietrich, F.-Marburg, **Zur Differenzierung der Lipoproteide des Serums mittels präparativer Elektrophoresemethoden.** (Z. physiol. Chem. **302**, 227–235, 1955.) (8½ S.)

Durch Stabilisierung von Spannung, Stromstärke, Temperatur, p_H- und Ionenstärke wurde die Methode von Kunkel und Slater (Stärkemedium) verbessert. Dabei tritt keine merkliche Adsorption der Fette an der Stärke ein. Nach der quantitativen Entfernung der Lipide lassen sich Cholesterin, Phospholipide und veresterte Fettsäuren bestimmen.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Bermes, W. J. u. H. J. McDonald (Department of Biochemistry, The Graduate School and Stritch School of Medicine, Loyola University, Chicago, Ill., USA). **Elektroosmose auf Glasfaser-Filterpapier.** (Biochim. Biophys, Acta **20**, 416–417, 1956.)

Anstelle von solchem aus Zellulose fand Filtrierpapier aus Glasfaser als Stabilisierungsmedium bei der Trennung der Serum-Glycoproteine durch Ionographie Verwendung. Dabei war eine stärkere Elektroosmose festzustellen, als wie sie bisher auf Zellulosepapier beobachtet werden konnte. Es wird über einige Experimente berichtet, die über das Ausmaß der Elektroosmose Auskunft geben.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Bernfeld, P. u. J. S. Nisselbaum (Cancer Research and Cancer Control Unit and the Department of Biochemistry and Nutrition, Tufts University, School of Medicine, Boston, Mass., USA). **Eine modifizierte Methode zur Proteintrennung durch Zonenelektrophorese an Stärkegel.** (J. Biol. Chem. **202**, 851–860, 1956.)

Ein besonders zusammengesetztes Stärkegel bewährte sich als sehr vorteilhafte Trägersubstanz bei der Zonenelektrophorese von Plasmaproteinen. Infolge seiner Steifheit läßt es sich leicht in kleine Stücke zerschneiden. was die Trennung der bei Anlegung eines elektrischen Feldes aufgetretenen Zonen erleichtert. Die besonderen Eigenschaften des verwendeten Geles gestatten eine beträchtliche Vergrößerung der Kapazität der Anordnung und somit der analysierbaren Proteinmenge. Es werden zwei Apparaturen beschrieben, die sich zur Fraktionierung von 2 bzw. 50 cm³ einer 5–10%igen Proteinlösung eignen.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Blackburn, S. u. P. Tetely (Wool Industries Research Association, „Torridon", Heddingley, Leeds, England). **Eine neue Methode zur Untersuchung von Mischungen diastereomerer Dipeptide.** (Biochim. Biophys. Acta **20**, 423–424, 1956.)

Beschrieben wird die chromatographische Trennung verschiedener diastereomerer Peptide in Ionenaustauschersäulen. Einzelheiten des Verfahrens werden angegeben.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Campbell, P. N. (Courtauld Institute of Biochemistry, Middlesex Hospital, Medical School, London, England). **Trennung von Aminosäuren an Anionenaustauschersäulen.** (Biochim. Biophys. Acta **21**, 167, 1956.)

Verschiedene Ionenaustauscherharze wurden hinsichtlich ihrer Eignung zur Trennung von kleinen Mengenanteilen an Aminosäuren aus Proteinhydrolysaten verwendet, wobei es sich herausstellte, daß die Fraktionierung um so schwieriger wurde, je stärker der Vernetzungsgrad der einzelnen Harze war. Mit DOWEX 1 wurde der stärkste Effekt erzielt.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

b) Analyse

Zaitlin, M.-Canberra, **The Separation of Strains of Tobacco Mosaic Virus by Continuous Filter-paper Electrophoresis** (Die Trennung der Tabakmosaikvirusstämme durch kontinuierliche Papierelektrophorese). (Biochim. Biophys. Acta **20**, 556–557, 1956). (2 S.)

Anwendung der Papierelektrophorese zur Trennung von Pflanzenviren-Proteinen. Durch diese Methode gelang die Trennung der individuellen Komponenten einer Mischung aus zwei Tabakmosaikvirusstämmen in Milligramm-Mengen. Die beiden Stämme zeigten nach der Trennung verschiedenes biologisches Verhalten.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Udy, D. C. (Field Crops Research Branch, Agricultural Research Service, U.S. Department of Agriculture, Pullman, Washington, USA). **Schnellmethode zur Bestimmung des Gesamtproteins in der Milch.** (Nature **178**, 314–315, 1956.)

Bei der Behandlung von Milch mit einem anionischen Farbstoff war bei Frisch- und bei sprühgetrockneter Milch eine lineare Beziehung zwischen Proteingehalt und Konzentration an ungebundenem Farbstoff festzustellen. Die geringen Unterschiede zwischen beiden Milchsorten dürften auf Denaturierung während des Herstellungsprozesses der Trockenmilch zurückzuführen sein.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Monty, K. J., M. Morrison, E. Alling u. E. Stotz (Department of Biochemistry and Radiation Biology, The University of Rochester, School of Medicine, Rochester, N. Y., USA). **Elektrophorese kationischer Proteine auf Filtrierpapier.** (J. Biol. Chem. **220**, 295–302, 1956.)

Die Adsorption von kationischen Proteinen auf Filtrierpapier drückt sich durch stetes „Zerfließen" während der Elektrophorese aus. Durch ein einfaches chromatographisches Verfahren läßt sich das Ausmaß dieser Adsorption voraussagen. Die Wechselwirkung zwischen Protein und Papier beeinflußt die Abhängigkeit der elektrophoretischen Beweglichkeit von der Proteinkonzentration. Durch Imprägnierung des Papieres mit einer Kationenseife läßt sich die Elektrophorese kationischer Proteine ohne störende Adsorption durchführen. Die beschriebene Methode gestattet die Anwendung gewöhnlicher Anfärbeverfahren zur Lokalisierung der Protein-Zonen.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Carroli, N. V., R. W. Longley u. J. H. Roe (Department of Biochemistry, School of Medicine, George Washington University, Washington, D. C., USA). **Bestimmung von Glykogen in Leber und Muskel unter Verwendung von Anthron-Reagens.** (J. Biol. Chem. **220**, 583–593, 1956.)

Glykogen wird aus dem Trichloressigsäure-Filtrat von Geweben durch Methanol gefällt und mit Anthron bestimmt. Die Fehlermöglichkeiten werden diskutiert. Es stellte sich heraus, daß die in der Literatur gebräuchliche Unterscheidung zwischen „freiem" und „gebundenem" Glykogen unkorrekt ist.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Pierpoint, W. S. (Biochemistry Department, Rothamsted Experimental Station, Harpenden, Herts, England). **Die Chromatographie von Blatt-Ribonuklease.** (Biochim. Biophys. Acta **21**, 136–141, 1956.)

Die Reinigung von Blatt-Ribonuklease durch Kationenaustausch-Chromatographie wird beschrieben. Das Produkt besitzt nach der angegebenen Behandlung praktisch keine sonstigen Phosphatase-Aktivitäten. Eine Reihe von Verbindungen, einschließlich von Anti-Viren-Agentien und Antikörpern, erwiesen sich als unfähig zur Inhibierung der gewonnenen Ribonuklease.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Exley, D.-Oxford, **The Determination of 20–100 μmg quantities of Organic Nitrogen** (Die Bestimmung von 20–100 μmg-Mengen von organischem Stickstoff). (Biochem. J. **63**, 496–501, 1956.) (5½ S.)

Beschreibung einer Ultra-Mikromethode zur Bestimmung von organischem Stickstoff, wobei die Analysensubstanz mit Schwefelsäure behandelt wird, die Selen als Katalysator enthält. Die Erfassungsgrenze dieser Methode übertrifft die bisher bekannten Verfahren um das Fünffache, wobei die Fehlergrenze bei 5–20 μmg-Stickstoff nur $\pm$ 8% beträgt.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Myers, R. R., J. C. Miller und A. C. Zettlemoyer-Bethlehem, **Viscometric Analysis of Dispersions at Small Shear Stresses** (Viskosimetrische Analyse von Dispersionen bei kleinen Scherfestigkeiten). (J. Appl. Phys. **27**, 468–471.) (1956.) (4 S.)

Das Fließverhalten bestimmter Dispersionen bei kleinen Scherfestigkeiten wurde in einem Rotationsviskosimeter untersucht. Die zur Analyse der

Dispersionen verwendeten Kriterien waren die relative Viskosität und ihre Temperaturabhängigkeit, das Viskositätsverhältnis bei unendlich großer und unendlich kleiner Scherung, die Sedimentationsgeschwindigkeiten und schließlich die Existenz einer kritischen Volumenkonzentration für das Eintreten von nicht-Newtonschem Verhalten.
E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Canady, W. J. u. J. H. Roe (Department of Biochemistry, School of Medicine, George Washington University, Washington, D. C., USA). **Untersuchung der Reaktion von Menadion mit Blut und denaturierten Proteinen.** (J. Biol. Chem. **220**, 571—582, 1956.)
Es wurde bewiesen, daß Menadion bei der Kombination mit Blut und Protein sich entweder direkt mit Sulfhydrylgruppen verbindet oder die Anwesenheit solcher Gruppen für die Reaktion notwendig ist. Bestimmungsmethoden für die Messung der zugefügten Menadionmenge wurden entwickelt. Sie gestatten die Erfassung von 88–92%.
E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Di Ferrante, N. (The Rockefeller Institute for Medical Research, New York, N. Y., USA). **Turbidimetrische Messung der sauren Mucopolysaccharide und der Hyaluronidase-Aktivität.** (J. Biol. Chem. **220**, 303–306, 1956.)
Beschreibung einer einfachen, schnellen und gut reproduzierbaren Methode zur Bestimmung (a) von 10 bis 200 γ von isolierten sauren Mucopolysacchariden und (b) der Hyaluronidase-Aktivität.
E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Käckell, M.-Y. (Institut für Virusforschung, Heidelberg). **Über die chromatographische Reinigung von Enzephalomyokarditis-Virus.** (Z. Naturforsch. **11b**, 480–485, 1956.)
Beschreibung einer Methode zur wirksamen Reinigung neurotroper Viren in chromatographischen Säulen von begleitendem Gewebeeiweiß. Es wurde festgestellt, daß sich der Umfang der Stickstoff-Reduktion nach dem jeweils eingestellten p_H-Wert der Säule richtet: und zwar wird bei niedrigem p_H-Wert mehr Stickstoff reduziert als bei hohem.
E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Beck, M. T. u. P. Ébrey (Institute for Inorganic and Analytical Chemistry, Pediatric Department, University of Szeged, Szeged, Ungarn). **Substanzwechselwirkung während der Papierchromatographie.** (Biochim. Biophys. Acta **20**, 393, 1956.)
Bei der Papierchromatographie von Aminosäuren werden häufig verwaschene Flecken beobachtet. Es werden Hinweise dafür aufgeführt, die dies durch die Wechselwirkung der einzelnen Aminosäuren untereinander zu erklären vermögen.
E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

7. Kunststoffe und Kautschuk

a) Polyplaste

Bradford, E. B., J. W. Vanderhoff und T. Alfrey, jr.-Midland, Mich., **The Use of Monodisperse Latexes in an Electron Microscope Investigation of the Mechanism of Emulsion Polymerization** (Der Gebrauch von monodispersen Latices zur elektronenmikroskopischen Untersuchung des Mechanismus der Emulsionspolymerisation). (J. Coll. Sci. **11**, 135, 1956.) (15 S.)

Zur elektronenmikroskopischen Bestimmung der Teilchengröße können monodisperse Polystyrol-Latices als Eichsubstanzen verwendet werden. Die Genauigkeit und Reproduzierbarkeit dieser Bestimmungsmethode wird diskutiert. Aufschluß über den Mechanismus der Emulsionspolymerisation gibt die relative Wachstumsgeschwindigkeit verschieden großer Polymerenteilchen. Zur Messung dieser Geschwindigkeit werden zwei Latices unterschiedlicher Teilchengröße miteinander gemischt, dann mit Monomerem versetzt und polymerisiert; die Zunahme der Teilchengröße wird gemessen. Die nach Ablauf der Polymerisation erfolgte gesamte Volumenzunahme der Teilchen stimmt stöchiometrisch mit dem Volumen des zugefügten Monomeren überein. Eine mathematische Beziehung, welche den Verlauf einer solchen Polymerisation beschreibt, wird entwickelt. – Ferner wird der Einfluß der Emulgator-Konzentration auf die Emulsionspolymerisation untersucht; bei zu hoher Konzentration entstehen „neue" Teilchen, während bei zu geringer Konzentration eine Koagulation stattfindet.
W. Krull (Berlin-Dahlem)

Mitchell, J. M., W. H. Embree und R. B. McFarlane-Sarnia, **Degradation of Oil-Extended Polymers in Presence of Metal Salts** (Abbau von Öl-gestreckten Polymeren in Gegenwart von Metallsalzen). (Ind. Eng. Chem. **48**, 345, 1956.) (4 S.)
Der Einfluß von Schwermetallen, insbesondere Eisen, auf den Abbau von Polymer-Öl-Stammmischungen wird untersucht. Aus den Experimenten folgt, daß ein merkbarer Abbau von Polymeren in der Stammischung bereits bei Zugabe von äußerst geringen Eisenmengen erfolgt; bei Eisenkonzentrationen also, welche auch bei der üblichen (zuckerfreien) Herstellung von Tieftemperatur-Polymerisaten vorhanden sind. Dieser Abbau kann erheblich vermindert werden, wenn man die Herstellung von hoch viskosen Polymeren, welche mit Öl gestreckt werden sollen, bei Gegenwart von möglichst wenig oder gar keinem Eisen vornimmt. Auch die Koagulationsmittel sollen möglichst frei von Metallverunreinigungen sein.
W. Krull (Berlin-Dahlem)

Frilette, V. J. (The Permutit Company, Birmingham, New Jersey, USA). **Herstellung und Charakterisierung bipolarer Ionenaustausch-Membranen.** (J. Phys. Chem. **60**, 435–439, 1956.)
Es werden die Herstellung eines einfachen Typs einer bipolaren Austauschmembran aus zwei wirksamen Schichten – so daß die eine Seite anionen-, die andere kationenselektiv ist – und ihr Verhalten beschrieben. Solche Membranen können nur unter dynamischen Bedingungen charakterisiert werden. Dabei ist die Orientierung der Membran von großem Einfluß. Wenn die kationenselektive Oberfläche der Kathode am nächsten ist, dann ist die Membran höchst protonenselektiv. Die quantitative Erklärung der Protonenselektivität stützt sich auf die Annahme der Bildung polarisierter Filme und deren gleichzeitige Depolarisierung durch elektrischen und Diffusions-Transport.
J. Rasper (Frankfurt a. M.)

Redenj, F. P. u. C. M. Lovell (Research Department, Carbide and Carbon Chemicals Company, South Charleston, West Virginia, USA). **Der Einfluß von verschiedenen Seitenkettenlängen auf die Kristallinität von Polyäthylenharzen.** (J. Polymer Sci. **21**, 157–159, 1956.)

Zur Gewinnung von Bezugsgrößen wurden zunächst Eichkurven für die optische Dichte der 7,26 μ-Methylbande in Abhängigkeit von der Methylkonzentration aufgenommen, wobei die Homopolymeren von Äthylen, Propylen, Buten-1, Penten-1 und Hexan-1 getestet wurden. Es zeigte sich, daß die optische Dichte einer einfachen freien Methylgruppe größer ist als die einer Methylgruppe, welche an einer freien Äthylengruppe sitzt. Diese ist wiederum größer als die an einer Propylengruppe sitzende Methylgruppe. Von dieser Seitenkettenlänge ab ist der Wert konstant. Bei der Bestimmung der Abhängigkeit der Kristallinität (letztere aus der Dichte bei 25° C berechnet) wurde die erstaunliche Erscheinung festgestellt, daß zwar die Methylengruppe am wenigsten wirksam in der Zurückdrängung der Kristallinität, die Äthylengruppe aber wirksamer als die längeren Seitenketten ist. J. Rasper (Frankfurt a. M.)

Maltha, P. und L. Damen-Emmerich, **Polymerisationsgeschwindigkeiten von Mischungen ungesättigter Polyesterharze mit verschiedenen Katalysatoren und ihre Bedeutung für die Praxis.** (Kunststoffe **46**, 324, 1956.) (2 S.)

Die von Berndsson und Turunen vorgeschlagene Gleichung über die Abhängigkeit der Polymerisationsgeschwindigkeit von Aktivität und Konzentration des angewandten Katalysators $g = K_1 C^{n_1}$ (g = Gelierzeit, C = Katalysatorkonzentration, K_1 und n_1 sind Konstanten) wird experimentell an fünf Katalysatoren überprüft, und die gefundenen K- und n-Werte werden kritisch betrachtet. Es wird geschlossen, daß sich die verschiedenen Systeme hinsichtlich ihrer K-Werte sicherer unterscheiden lassen als auf Grund der n-Werte. In der Praxis können die K- und n-Werte jedoch zu einer falschen Beurteilung von Katalysatoren führen, wenn man z. B. deren Verhalten bei höheren als den hier eingehaltenen Temperaturen nicht berücksichtigt. J. Rasper (Frankfurt a. M.)

Rosato, D. V., **Asbestos Reinforcements** (Asbestverstärkungen). (Modern Plastics **33**, 140, 1956.) (5½ S.)

Eine zusammenfassende Darstellung der Anwendungsmöglichkeiten von Asbest mit einem geschichtlichen Überblick, mit Angaben über die Herstellungsmethoden und einer Charakterisierung der hervorstechendsten Eigenschaften dieses Werkstoffes. J. Rasper (Frankfurt a. M.)

Johnson, C. E.-Chicago, **Polyelectrolytes as Coagulants and Coagulation Aids** (Polyelektrolyte als Koagulantien und Koagulier-Hilfe). (Ind. Eng. Chem. **48**, 1080, 1956.) (3⅔ S.)

Den polyionigen Polymeren hat sich ein neues Anwendungsgebiet erschlossen als Klärmittel trüber Wässer. In Reihenversuchen wurden Gebrauchswässer mit definiertem Verschmutzungsgrad mit den bisher gebräuchlichen und mit den polymeren Koagulantien versetzt und dabei gefunden, daß diese neuen Flockungsmittel trotz ihres höheren Preises den bisher üblichen überlegen sind. Der vermutliche Chemismus der Ausflockung wird diskutiert. J. Rasper (Frankfurt a. M.)

Ueberreiter, K.-Berlin-Dahlem, **Das Schmelzen von Rußlösungen.** (Angew. Chemie **68**, 404, 1956). (2⅛ S.)

Mißt man die Temperaturabhängigkeit des spez. Volumens einer Mischung von Ruß mit Naphthalin oder ähnlichen Substanzen, so beobachtet man am Schmelzpunkt einen Volumensprung ΔV. Das aus dem Mischungsverhältnis sich errechnende ΔV ist größer als das experimentell gefundene. Die Differenz ist auf die Adsorption an der Rußoberfläche zurückzuführen und damit ein Maß für ihre Aktivität. Es wurden Mischungen aus den Rußen: Luv 36, CK III, Thermax und ELF 5 mit Naphthalin, Naphthol, Naphthylamin, Nitronaphthalin, p-Dichlorbenzol und Chinon untersucht. H. J. Orthmann (Berlin-Dahlem)

Frissell, W. J.-Bound Brook, N. Y., **Volatility of Vinyl Plasticizers** (Die Flüchtigkeit von Vinyl-Weichmachern). (Ind. Eng. Chem. **48**, 1096, 1956). (4 S.)

Von 44 technischen Weichmachern wird der Verdampfungsverlust beim Verarbeiten und im Gebrauch gemessen und tabelliert. Hierzu wird eine Mischung aus im wesentlichen 100 Tl. Polymeren (Mischpol. aus 95% Vinylchlorid und 5% Vinylacetat) und 40–70 Tl. Weichmacher hergestellt. Der Vergleich des bei 70° C gemessenen Dampfdruckes der Mischung und des aus ihr von einer Aktivkohlenschicht adsorbierten Weichmachers ergibt keine eindeutige Beziehung. Deshalb wird die Dichteänderung der Mischung beim Walzen bei 170° C verfolgt und aus ihr an Hand eines Beispiels die verdampfte Menge je Zeit- und Oberflächeneinheit berechnet. Dieses Verfahren läßt sich auch auf die Überwachung des Kalandrierens anwenden. Vergleicht man die so erhaltenen Werte für die verschiedenen Weichmacher mit der Verdampfung bei 2½jähriger Lagerung bei Zimmertemperatur und mit dem Dampfdruck der Mischungen, so gehen die Wertereihen nicht parallel. Schließlich wird auf die mit den Verarbeitungsverlusten entstehenden technischen und wirtschaftlichen Probleme eingegangen.
H. J. Orthmann (Berlin-Dahlem)

Gruntfest, I. J. (Research Department, Rohm and Haas Company, Philadelphia 37, Penna., USA). **Die Reißfestigkeit von harten Kunststoffen.** (J. Polymer Sci. **20**, 491–494, 1956.)

Die Reißfestigkeit von Polymethylmethacrylat wird aus dem Temperatur- und Zeitabhängigkeitsmodul berechnet, wobei angenommen wird, daß dieser Prozeß adiabatisch verläuft. Die Übereinstimmung von theoretischen und beobachteten Werten zeigt, daß das angewandte Schema brauchbar ist. Es wird des weiteren auf die Reißfestigkeit von Glasfaser und Nylon ausgedehnt.
J. Rasper (Frankfurt a. M.)

Harris, F. E. u. S. A. Rice (Department of Chemistry, Harvard University, Cambridge, Mass., USA). **Ein Modell für Ionenaustauscherharze.** (J. Chem. Phys. **24**, 1258, 1956.)

Ionenaustausch-Selektivität und Quellung in Abhängigkeit von Vernetzung, Austauschkapazität und Identität der Ionen können in einfacher Weise verstanden werden, wenn man das Ionenaustauscherharz als Polyelektrolyt mit folgenden Eigenschaften auffaßt: 1. Das Harz enthält Austauschlagen, die austauschbare Ionen binden (wobei eine charakteristische Dissoziationskonstante definiert wird) oder die unaufgefüllt bleiben. 2. Benachbarte Austauschlagen beeinflussen sich elektrostatisch. 3. Das Gleichgewichtsvolumen des Harzes hängt ab von den elektrostatischen Abstoßungskräften und den in einem ungeladenen

Netzwerk wirkenden charakteristischen Kräften. 4. Das Ausmaß der Ionenbindung wird bestimmt durch das Minimum der freien Energie unter Berücksichtigung aller auftretenden Wechselwirkungen. 5. Die Konzentration an ungebundenen Ionen einer Art innerhalb des Harzes ist proportional der Konzentration dieser Ionen in der äußeren Lösung. Unter diesen Gesichtspunkten werden eine Gleichung für die Zahl der besetzten Austauschlagen und eine für das Austauschgleichgewicht aufgestellt und die Erscheinungen des Ionenaustausches damit diskutiert. J. Rasper (Frankfurt a. M.)

Bonner, O. D., V. F. Holland u. L. L. Smith (Department of Chemistry of the University of South Carolina, Columbia, S. C.). **Die osmotischen und Aktivitäts-Koeffizienten einiger Sulfonsäuren und ihre Beziehungen zu Ionenaustausch-Gleichgewichten.** (J. phys. Chem. **60**, 1102–1105, 1956.)

Für einige Mono- und Disulfonsäuren wurden die osmotischen und die Aktivitätskoeffizienten bestimmt. Die Meßdaten wurden in die modifizierte McKay-Perring-Gleichung zur Berechnung der Ionenaustausch-Selektivitäten eingesetzt. Es ergab sich dabei, daß Ionenaustauscherharze mehr als polymere n,1-Elektrolyte denn als 1,1- oder 1,0-Elektrolyte zu behandeln sind. Die Schlußfolgerung von Myers u. Boyd, daß wahrscheinlich mehr als ein Typus von funktionellen Gruppen in Ionenaustauscherharzen vorliege, konnte erneut eine Stütze finden.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Sobue, H. u. Y. Tabata (Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, The University of Tokyo Hongo, Tokyo, Japan). **Theoretische Behandlung der Aktivitätskoeffizienten in der Harzphase.** (Bull. Chem. Soc. Japan **29**, 527—532, 1956.)

Unter Verwendung von Guggenheims Theorie wird eine theoretische Behandlung der Aktivitätskoeffizienten in der Harzphase von Kationenaustauschern versucht. Die Ergebnisse offenbaren, daß die Aktivitäten in der Harzphase durch die Wechselwirkungsenergie Φ zwischen Ionenpaaren stark beeinflußt werden; sie lassen sich als Funktion von Φ ausdrücken. Der experimentelle Beweis für die Gültigkeit der theoretischen Schlußfolgerungen zur Erklärung des Aktivitätsverhaltens von Ionen in der Harzphase konnte in verschiedenen Fällen erbracht werden. Als wesentliches Ergebnis dieser Untersuchung ist zu erwähnen, daß das Aktivitätsverhalten in der Harzphase von Kationenaustauschern sich allgemein ziemlich gut durch Überlegungen unter Einbeziehung der Wechselwirkungsenergie erklären läßt.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

b) Elastomere

Hauser, R. L., C. A. Walker und F. L. Kilbourne, jr.-New Haven, Conn., **Swelling of Silicone Elastomers** (Quellung von Silicon-Elastomeren). (Ind. Eng. Chem. **48**, 1202, 1956.) (7 S.)

Aus dem Quellungsverhalten können weitgehende Schlüsse auf die physikalischen und thermodynamischen Eigenschaften von kreuzweise verknüpften Polymeren gezogen werden. Es wird eine Apparatur beschrieben, mit welcher die Quellung volumetrisch bestimmt wird. Aus den verschiedenen Volumina wird nach der von Flory angegebenen Gleichung ein Polymer-Lösungsmittel-Wechselwirkungskoeffizient definiert und dieser mit bereits vorliegenden Ergebnissen verglichen. Schließlich wird eine neue Methode zur Bestimmung des Löslichkeitsparameters eines Polymeren angegeben.

J. Rasper (Frankfurt a. M.)

Cunningham, F. Y., R. C. Taylor und L. B. Lockhart, jr.-Washington, **Effects of Partially Fluorinated Diesters on Elastomers** (Einfluß partiell fluorierter Diester auf Elastomere). (Ind. Eng. Chem. **48**, 465, 1956.) (2 S.)

Verschiedene Elastomere werden mit teilweise fluorierten Glutarsäure-di-amylestern behandelt, um die Brauchbarkeit dieser Diester als Weichmacher zu beurteilen. Die Autoren zeigen, daß die untersuchten Diester den Temperaturbereich für die Anwendung der Elastomeren erhöhen und keinen nachteiligen Einfluß auf die Elastomeren haben. W. Krull (Berlin-Dahlem)

Ramakrishnan, C. S., S. Dasgupta und N. V. C. Rao-Poona, Indien, **Infra Red Absorption Studies of Cyclized Rubber and Chlorinated Cyclized Rubber** (UR-spektroskopische Untersuchungen an zyklisiertem Kautschuk und chloriertem zyklisiertem Kautschuk). (Makromol. Chemie **20**, 46, 1956). (11 S.)

Die UR-Spektren von natürlichem Kautschuk und zyklisiertem Kautschuk werden miteinander verglichen; die Differenzen zwischen beiden Spektren, welche durch die Zyklisierung bedingt sind, werden kritisch untersucht. Auf Grund der Analogie zum Spektrum des 1,2-Dimethyl-cyclohexen-1 wird angenommen, daß zyklisierter Kautschuk Cyclohexen-Ringe enthält. Es wird ferner festgestellt, daß bei Behandlung von stabilisiertem Hevea-Latex mit Schwefelsäure bereits bei Zimmertemperatur eine Zyklisierung stattfindet. Die Änderungen im Spektrum sind jedoch deutlicher zu erkennen, wenn die Reaktion bei 80° ausgeführt wird.

Das UR-Spektrum von chloriertem zyklisiertem Kautschuk zeigt sowohl die charakteristischen Banden von zyklisiertem als auch von chloriertem Kautschuk. W. Krull (Berlin-Dahlem)

Stavely, F. W. und Coworkers-Akron, **Coral Rubber – A Cis-1,4-Polyisoprene** („Coral rubber" – Ein cis-1,4-Polyisopren). (Ind. Eng. Chem. **48**, 778, 1956.) (6 S.)

Es werden synthetische Kautschuktypen beschrieben, die strukturell und chemisch dem Hevea-Kautschuk ähnlich sind; speziell handelt es sich um Polyisoprene und Copolymere, welche Isopren enthalten. An Hand der entsprechenden UR-Spektren und Rö-Diagramme wird gezeigt, daß „Coral rubber" (ein Polyisopren mit hohem Gehalt an cis-1,4-Einheiten) dem Hevea-Kautschuk auffallend ähnlich ist; auch der Gehalt an Doppelbindungen, die Mol.-Gew.-Verteilung, die Viskosität und die spez. Dichte entsprechen weitgehend dem natürlichen Kautschuk. Auf Grund dieser Übereinstimmungen sind auch die physikalischen Eigenschaften ähnlich; insbesondere haben beide Kautschuktypen eine geringe Hysteresis, hohe Gummielastizität und gute Beständigkeit der Eigenschaften bei höherer Temperatur. Im Gegensatz zum Hevea-Kautschuk hat der „Coral-rubber" jedoch eine größere thermische Stabilität, ein geringeres Absorptionsvermögen für Sauerstoff und ist speziell zur Herstellung von Reifen besser geeignet.

W. Krull (Berlin-Dahlem)

Taft, W. K., A. D. Snyder, J. T. Duke und H. R. Mooney-Akron, **Equation Governing Stability of Oil Masterbatches** (Eine Gleichung zur Beschreibung der Stabilität von Öl-Stammischungen). (Ind. Eng. Chem. **48**, 336, 1956.) (3 S.)

Es wird gezeigt, daß eine Exponentialgleichung vom allgemeinen Typ

$$V - A = Be^{-at}$$

auf den Abbau des Polymeren in einer Polymer-Öl-Stammischung angewandt werden kann. In diesem Fall stellt V die Viskosität in verdünnter Lösung und t die Dauer des Trocknens (in Tagen) dar, während die Konstanten A, B und a von der Art des verwendeten Öles abhängen und sowohl durch das Polymere als auch durch das Antioxydans beeinflußt werden können. Daraus folgt, daß die Geschwindigkeit des Polymer-Abbaus, sowie die Stabilität des modifizierten Polymeren, vom beigemischten Öl abhängt, was mit den Experimenten übereinstimmt.

Die Rekombination der Polymer-Bruchstücke, welche eine höhere Viskosität bzw. eine Vernetzung verursacht, verläuft mit unterschiedlicher Geschwindigkeit; dies läßt auf einen wechselnden Gehalt an Fremdsubstanzen schließen.

W. Krull (Berlin-Dahlem)

Horne, S. E. jr., J. P. Kiehl, J. J. Shipman, V. L. Folt, C. F. Gibbs, E. A. Wilson, E. B. Newton, M. A. Reinhart, E. A. Willson, **Ameripol SN – A Cis-1,4-Polyisoprene** („Ameripol SN" – Ein cis-1,4-Polyisopren). (Ind. Eng. Chem. **48**, 784, 1956.) (8 S.)

Die Autoren zeigen, daß man durch direkte Polymerisation ein Polyisopren herstellen kann, welches gleich gute Eigenschaften hat wie Naturkautschuk. Entscheidend dabei ist, daß die Polymerisation ein Produkt mit orientierter Struktur liefert. Mit modifizierten Ziegler-Katalysatoren kann die Polymerisation so gelenkt werden, daß vorwiegend cis-1,4- oder trans-1,4-Polyisopren entsteht. – Die strukturellen und physikalischen Eigenschaften von „Ameripol SN" (Cis-1,4-Polyisopren) werden eingehend beschrieben und mit denen von Naturkautschuk verglichen. So werden u. a. die UR-Spektren kritisch untersucht, da sie Aufschluß über die Verknüpfung der Monomereinheiten geben; ferner Rö-Diagramme zur Beurteilung der Kristallinität.

Aus den angegebenen Prüfungsergebnissen, speziell in bezug auf die Brauchbarkeit als Reifenmaterial, geht hervor, daß „Ameripol SN" dem Naturkautschuk gleichwertig ist und besonders für stark beanspruchte Reifen gut geeignet ist.

W. Krull (Berlin-Dahlem)

8. Textilien und Faserstoffe

b) Synthetische Faserstoffe

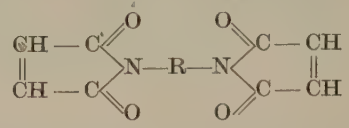
Human, J. P. E.-Melbourne, **The Preparation of Fibers from Small Quantities of Protein Solutions** (Die Herstellung von Fasern aus kleinen Mengen von Proteinlösungen). (Text. Res. J. **26**, 439, 1956.) (1½ S.)

Es wird eine Apparatur beschrieben, die die Faserbildung durch Ausfällung aus Lösungen gestattet, welche ein Volum von nur 0,5 cm³ haben. Es ist sogar eine Filtration der Lösung möglich.

A. Sippel (Freiburg/Br.)

Moore, J. E. und W. H. Ward-Albany, **Crosslinking of Bovine Plasma Albumin and Wool Keratin** (Vernetzung von Rinderblutplasmaalbumin und von Wollkeratin). (J. Amer. Chem. Soc. **78**, 2414, 1956.) (4 S.)

Es wird am Beispiel des Albumins aus Rinderblutplasma sowie reduzierten Wollkeratins gezeigt, daß N-substituierte Bis-maleinsäureimide der Formel



sich für die Vernetzung („Dimerisierung") SH-Gruppen-haltiger Proteine eignen (R = Phenylen); es findet Anlagerung der Thiole an die Äthylendoppelbindungen statt, die entweder mittels Ultrazentrifugierung oder (im Fall der Wolle) durch Nachweis der Abnahme des Cystingehaltes und durch das chromatographische Verhalten der („vernetzte" Aminosäuren enthaltenden) Hydrolysate bewiesen wird.

A. Sippel (Freiburg/Br.)

Windle, J. J. (United States Department of Agriculture, Albany, Calif., USA). **Sorption von Wasser durch Wolle.** (J. Polymer Sci. **21**, 103–112, 1956.)

Es wird ein einfaches Modell des Systems Wolle–adsorbiertes Wasser entworfen, das mit Erfolg eine Interpretation des dielektrischen Mikrowellenverhaltens und der thermodynamischen und mechanischen Eigenschaften gestattet. Ein Ausdruck für die Dampfdruckisotherme wird statistisch abgeleitet und berechnete Ergebnisse werden mit experimentellen verglichen. Das Modell sieht drei Zustände vor, in denen das sorbierte Wasser vorliegen soll, und dessen Verteilung innerhalb der drei entsprechenden Energiezustände wird diskutiert. J. Rasper (Frankfurt a. M.)

Lindgren, B. O. und M. Goliath, **Über den Säureabbau der Cellulose.** (Makromol. Chemie **20**, 101, 1956.) (10 S.)

Bei Baumwollzellulose war bekannt, daß bei der Einwirkung verdünnter Säuren auf einen Zeitraum sehr raschen Abbaus ein solcher sehr langsamen Abbaus folgt, dessen Beginn durch den level-off degree of polymerisation gekennzeichnet ist. Bei der Übertragung der Untersuchungen auf Holzzellulose kommen noch andere Faktoren hinzu: eine (wenn auch nur milde) Trocknung beschleunigt den Säureabbau sehr stark. Es wird auf eine mechanische Zerstörung der Zellwand als Folge der bei der Trocknung eintretenden Schrumpfung geschlossen. A. Sippel (Freiburg/Br.)

Immergut, E. A. und B. G. Ranby-Uppsala, **Heterogeneous Acid Hydrolysis of Native Cellulose Fibers** (Heterogene Säurehydrolyse nativer Zellulosefasern). (Ind. Eng. Chem. **48**, 1183, 1956.) (7 S.)

Untersucht wurden sowohl eine Baumwolle wie ein Zellstoff aus Hemlock-Tanne (für Azetylierung geeignet, Rayaceta von Rayonier Inc.), beide hydrolytisch vorbehandelt mit konstant siedender Salzsäure, wobei ein Gewichtsverlust von 11% eingetreten war. Das Ziel war, die anschließende langsam verlaufende Phase der Hydrolyse zu studieren. An Hand von viskosimetrischen wie osmometrischen Messungen des Polymerisationsgrades (in Form von Nitrozellulose) ergibt sich, daß diese

zweite Phase bei Baumwolle wesentlich langsamer als bei Zellstoff verläuft. Setzt man also die Säureeinwirkung bei beiden Materialien solange fort, daß ein Hydrolyserückstand von 15 Gewichtsprozent bleibt, so hat bei Holzzellulose der osmotisch bestimmte Polymerisationsgrad um 30% abgenommen, bei Baumwollzellulose dagegen gar nicht. Die Auflösung der Röntgendiagramme wird bei beiden Rohstoffen zunächst mit zunehmendem Abbau (80% Hydrolyserückstand) besser, um sich dann nicht mehr wesentlich zu ändern. Die elektronenmikroskopisch nach Dispergierung mittels Ultraschall bestimmte Partikelgröße ändert sich beim langsamen Abbau der Baumwolle nicht wesentlich (dagegen mehr bei Holzzellstoff); die Länge der stäbchenförmigen Partikel stimmt befriedigend mit der aus der Polymerisationsgradmessung ermittelten Makromoleküllänge überein. Deutlicher sind die Änderungen mit dem Lichtmikroskop zu verfolgen; auch ergeben sich Unterschiede zwischen Baumwolle und Holzzellulose.

A. Sippel (Freiburg/Br.)

b) Synthetische Faserstoffe

First, M. W., J. B. Graham, G. M. Butler, C. B. Walworth und R. P. Warren, **High Temperature Dust Filtration** (Filterung von Stäuben bei hoher Temperatur). (Ind. Eng. Chem. **48**, 696, 1956.) (7 S.)

Die Entwicklung einer keramischen Faser, die gegen Temperaturen bis 2000° Fahrenheit längere Zeit widerstandsfähig ist, bot die Gelegenheit zu einer gründlichen Untersuchung derjenigen Faktoren, die bei der Filterung von Aerosolen aus heißen Gasen besonders zu berücksichtigen sind. Es wurden drei Fasern von 4, 8 und 20 Mikron Durchmesser geprüft. Der Abscheidefaktor war im allgemeinen auf Grund theoretischer und empirischer Studien an Glasfasern entsprechender Form und Größe angebbar. Es gelang ein Filter bestehend aus stufenweise angeordneten Fasern unterschiedlicher Dicke herzustellen, das bei 1400° F eine Filterwirkung von 99% aufwies. Als Testaerosol wurden Kupferoxydteilchen im Größenbereich von 0,5 bis 80 Mikron verwendet.

H.-W. Georgii (Frankfurt a. M.)

Cates, D. M. u. H. J. White (Textile Research Institute, Princeton University, Princeton, New Jersey, USA). **Darstellung und Eigenschaften von Fasern aus gemischten Polymeren. III Polyacrylnitril-Seide-Fasern.** (J. Polymer Sci. **21**, 125–138, 1956.)

Gemischte Fasern aus Polyacrylnitril und Seide wurden aus einer 56%igen $ZnCl_2$-Lösung gesponnen und die erhaltene Faser hinsichtlich ihrer Fähigkeit zur Aufnahme von Wasser und sauren Farbstoffen, ihres elektrischen Widerstandes, ihrer mechanischen Eigenschaften und ihres Röntgenspektrums untersucht. Aus den Röntgendaten wird geschlossen, daß von beiden Komponenten diskrete Bezirke existieren, aber nur die von Polyacrylnitril Reflexe geben, während sie wohl bei der Seide zu klein oder zu wenig geordnet sind, um Röntgenreflexe liefern zu können.

Tokita, N. (Department of Applied Physics, Waseda University, Tokyo, Japan). **Der Einfluß von Kristallisation und Recken auf die viskoelastischen Eigenschaften von Fasern.** (J. Polymer Sci. **20**, 515–536, 1956.)

Es wird versucht, die Gestalt des Spektrums der Relaxationszeiten und die Verteilungsfunktion der Verzögerungszeiten in ihrer Abhängigkeit vom Kristallisationsgrad zu deuten. Mit Hilfe verschiedener dynamischer Meßmethoden werden die komplexen Youngschen Module von Nylon-6 und Viskosekunstseide bestimmt. Es wird geschlossen, daß die mechanische Dispersion im Niederfrequenzbereich auf Bewegung von Segmenten in gespannten amorphen Bereichen zurückzuführen ist. Des weiteren soll eine Zunahme des Kristallisations- und Streckungsgrades eine Verschiebung der Dispersionsbezirke nach Regionen längerer Zeit bewirken. Die Erscheinung, daß die Gestalt der Spektren der Relaxationszeiten fast unabhängig vom Kristallisationsgrad sind, während sie bei den Spektren vom Keil-Typ mit zunehmendem mechanischen Streckungsgrad abflachen, wird auf sterische Hinderung zurückgeführt.

J. Rasper (Frankfurt a. M.)

10. Nahrungsmittel und Gärungserzeugnisse

Sloan, J. W., B. T. Hofreiter, R. L. Mellies und I. A. Wolff, **Properties of Periodate Oxidized Starch** (Eigenschaften mittels Perjodat oxydierter Stärke). (Ind. Eng. Chem. **48**, 1165, 1956.) (8 S.)

Es wurde das Verhalten verschiedener Stärkesorten gegenüber mäßiger Perjodateinwirkung (1,5 Mole Natriummetaperjodat je Anhydroglukoseeinheit; Anwendung einer 2%igen Stärkesuspension) verglichen, wobei sich nur geringfügige Unterschiede ergaben, jedoch verhielt sich Reisstärke besonders reaktionsträge. Die Bildung von Dikarbonylgruppierungen wird an Hand des Alkali- oder Hydroxylaminverbrauchs gemessen. Auch Messungen der spezifischen optischen Drehung gestatten das Ausmaß der oxydativen Veränderung zu beurteilen; dagegen traten bei der Auswertung der Reaktion mit Anthron Komplikationen auf. Die Angreifbarkeit durch β-Amylase wird durch Perjodatoxydation stark verringert bzw. aufgehoben; ähnliches gilt für das Komplexbildungsvermögen gegenüber n-Butanol; das oxydierte Produkt besitzt die Fähigkeit, mit Ammoniak oder Harnstoff zu reagieren bzw. stickstoffhaltig zu werden. Bei Einwirkung von Hitze und Druck entsteht ein halbdurchsichtiges plastisches Material, dessen Verhalten stark feuchtigkeitsabhängig ist und in Abhängigkeit von Feuchtigkeit, Temperatur und Druck genau untersucht wird. Es werden ausführliche Angaben über Löslichkeit in verschiedenen Lösungsmitteln und die Beeinflussung des Verdickungsvermögens und des Stärkekorndurchmessers durch die einzelnen Lösungsmittel gemacht.

A. Sippel (Freiburg/Br.)

11. Agrikulturchemie und Schädlingsbekämpfung

Lehmann, E. und U. Nieschalk-Berlin-Charlottenburg, **Kennzeichnung von Gemüsepektinen mit Hilfe der Methode zur gleichzeitigen Bestimmung von Pentosan und Pektin.** (Z. Pflanzenähr., Düng., Bodenkunde **73**, 245, 1956.) (14 S.)

Die Pentosan-Pektin-Methode wird hier zur Kennzeichnung der Pektine verschiedener Gemüsepflanzen herangezogen, wobei die durch Extraktion mit Wasser erhaltenen Rohpektine mit Azeton fraktioniert werden. Mit der obengenannten Me-

thode kann auch das mit heißem Wasser ausgelaugte Pülpenmaterial hinsichtlich seines Gehaltes an Pentosan, Pektin und Hexosan charakterisiert werden.
J. Rasper (Frankfurt a. M.)

Döring, H.-Jena, **Untersuchungen über die Ausnutzbarkeit der an Kolloiden sorbierten Phosphorsäure durch die Pflanzen.** (Z. Pflanzennähr., Düng., Bodenkunde **73**, 235–245, 1956.) (10 S.)
An Tonen sorbierte Phosphorsäure wird von den Pflanzen relativ gut ausgenützt und ist zugänglicher als die von Sesquioxydhydraten sorbierte. Untersucht wurde die Abhängigkeit der Ausnutzung vom Gehalt an peripherem Eisen und Kalk. Die Ausnutzbarkeit der an Tonen sorbierten P_2O_5 durch die Pflanze kann durch Huminsäure, die die sorbierte P_2O_5 gut verdrängt, merklich gesteigert werden. E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

14. Keramik, Ton, Zement, Glas, anorganische Farbstoffe

Flörke, O. W., L. H. Lehnert und H. Scholze-Würzburg und Düsseldorf-Gerresheim, **Einführung in die Grundlagen der Glasstruktur.** (Glastechn. Ber. **29**, 169, 1956.) (5¼ S.)
Die Autoren haben sich bemüht, das verwickelte Problem der Glasstruktur so zu vereinfachen, daß auch dem weniger Eingeweihten ein anschauliches Bild vermittelt wird. Grundlage dieses Aufsatzes ist ein von A. Dietzel, O. W. Flörke und H. Scholze aufgenommener und zusammengestellter Film, der auf der 29. Glastechnischen Tagung in Berlin im Mai 1955 gezeigt wurde, und das darauffolgende Dreiergespräch der Autoren. Behandelt werden in sehr anschaulicher Weise die kristallchemischen Grundlagen: Atomaufbau, Verbindungsbildung, Ionengröße und Koordinationszahl, Kristallgitter, Ionenpolarisation und Kontrapolarisation, Bindungskräfte. Dies geschieht vor allem an den Oxyden CaO, Al_2O_3 und SiO_2. Die Theorien von Zachariasen und Smekal werden an Hand der glasigen Kieselsäure besprochen, Netzwerkbildung und -spaltung erläutert. Weiterhin werden die typischen Glaseigenschaften Viskosität, Ausdehnung, Auslaugbarkeit, Entmischung diskutiert. E. Gruner (Mettlach/Saar)

Konopicky, K. und W. Lohre-Bonn, **Die Porengrößenverteilung in feuerfesten Erzeugnissen.** (Ber. Dtsch. Keram. Ges. **33**, 101, 1956). (7¼ S.)
Es wird eine Übersicht über die bekannten Methoden zur Bestimmung der Porengrößenverteilung gegeben. Zur Bestimmung an Schamotte-, Silika- und basischen Steinen wird das Druckporosimeter nach Schenk (Aachen) in etwas abgeänderter Form verwendet, wobei Quecksilber in die Poren eingepreßt wird. Grob- und Mittelporen werden in erster Linie von der Korngrößenwahl bestimmt, während die Feinporen überwiegend auf den Rohstoff zurückgehen. Beide Porenarten bestimmen das technologische Verhalten der Steine. Temperaturwechsel (Abschrecken) wirkt bei den einzelnen Steintypen sehr verschieden auf die Porengrößeverteilung ein.
E. Gruner (Mettlach/Saar)

Pfisterer, H., W. Heywang und E. Ramisch-Karlsruhe, **Gefügeaufbau und dielektrische Eigenschaften im System $BaTiO_3$-$MgTiO_3$.** (Ber. Dtsch. Keram. Ges. **33**, 178, 1956). (6¼ S.)
Unter Einschluß der Randsysteme BaO-TiO_2 und MgO-TiO_2 wird über den Phasenaufbau und die dielektrischen Eigenschaften dieses Systems berichtet, das bezüglich seiner dielektrischen Eigenschaften große Abhängigkeit von den Herstellungsbedingungen zeigt. $BaTiO_3$ und $MgTiO_3$ lösen sich gegenseitig nur beschränkt, gehören verschiedenen Gittertypen an und haben auch verschiedene elektrische Eigenschaften. Das System ist deshalb besonders geeignet zur Untersuchung von „Gleichgewichts-“ und „Ungleichgewichts“-Massen, d. h. von Massen mit möglichst vollkommener Mischkristallbildung und von solchen mit Unterdrükkung der Mischkristallbildung. Die graduellen Abweichungen vom thermodynamischen Gleichgewicht verursachen die Empfindlichkeit des Systems von den Herstellungsbedingungen, insbesondere der ferroelektrischen $BaTiO_3$-Phase gegen Struktur- und Gefügeänderungen. Die Arbeit enthält Angaben über Gefügeuntersuchungen, Röntgenographie und Untersuchungen der dielektrischen Eigenschaften von „Gleichgewichts-“ und Ungleichgewichtsmassen dieses Systems.
E. Gruner (Mettlach/Saar)

15. Metallforschung

Biedermann, E. und E. Kneller-Stuttgart, **Gefüge und magnetische Eigenschaften von Dauermagnetlegierungen während der isothermen Ausscheidungshärtung. I. Teilchenwachstum, kritische Teilchengröße und Koerzitivkraft.** (Z. Metallkde. **47**, 289, 1956.) (13 S.)
Röntgenographische und elektronenmikroskopische Bestimmung der Teilchengröße und Verlauf der Koerzitivkraft während der isothermen Aushärtung von Cu-Ni-Fe- und Cu-Ni-Co-Legierungen, Teilchengröße im Maximum der Koerzitivkraft, kritische Abmessungen und Formanisotropie dünner ferromagnetischer Plättchen.
J. Stauff (Frankfurt a. M.)

Dietrich, W., H. Düker und G. Möllenstedt-Tübingen, **Ein Elektronen-Spektrograph für metallphysikalische Untersuchungen.** (Z. Metallkde. **47**, 240, 1956.) (3 S.)
Beschreibung eines neuen Geschwindigkeitsanalysators für Elektronen von 50 keV, Strahlenverlauf, technische Ausführung, Gesamtaufbau, Linsencharakteristik, Auflösungsvermögen.
J. Stauff (Frankfurt a. M.)

Hauk, V. und Ch. Hummel-Aachen, **Zur Ermittlung von Teilchengröße und Gitterverzerrung aus Röntgeninterferenzen.** (Z. Metallkde. **47**, 254, 1956.) (7 S.)
Untersuchung des Einflusses von Kaltverformung auf Teilchengröße und Gitterverzerrung des Ferrits bei Gußeisen und Stahl mittels Röntgenmessungen. Kritischer Vergleich der Bestimmung dieser Größen aus den Breiten der Röntgenlinien und aus deren Intensitätsverteilung.
J. Stauff (Frankfurt a. M.)

Votava, E.-Brüssel, **Der Abbau von Kristalloberflächen durch Verdampfung und seine Beziehung zur Struktur von Korngrenzen.** (Z. Metallkde. **47**, 309, 1956.) (3 S.)
Bei der Untersuchung des Verdampfungsprozesses auf Natriumchlorid-Kristallspaltflächen wurden charakteristische Stufenstrukturen entlang von Kleinwinkelkorngrenzen gefunden, die nur von

Schraubenversetzungen herrühren können. Diese und noch andere ähnliche Versuche sollen zur Klärung der Existenz von Schraubenversetzungen in Korngrenzen beitragen.

J. Stauff (Frankfurt a. M.)

Sarx, H. F.-Köln-Bickendorf, **Wash-Primer als Metall-Vorbehandlung und universeller Haftgrund.** (Werkstoffe u. Korrosion **6**, 331, 1955.) (3 S.)

Wash-Primer ist ein haftungsvermittelndes und passivierendes Mittel zur Metall-Vorbehandlung, der in zwei Komponenten geliefert wird, deren wesentliche Bestandteile aus Polyvinyl-Butyral und Zinkchromat einerseits und aus Phosphorsäure andererseits bestehen. Eine ausgezeichnete Haftung wird nicht nur auf Metall, z. B. auf Eisen und Leichtmetall, sondern auch auf nichtmetallischen Stoffen wie Glas, Hartfaserplatten, Bakelit-Preßmassen und Beton erzielt. Mit dem sog. Eintopf-Wash-Primer wird die universelle Wirkung des Zwei-Komponenten-Primers nicht erreicht. Ein Wash-Primer-Film gewährleistet keinen Korrosionsschutz über eine längere Zeitdauer und erübrigt auch die eigentliche Grundierung nicht.

F. Peters (Hagen/W.)

Hess, W.-Bern/Tiefenau, **Kurzzeitprüfungen mit einer neuen Korrosionsprüfkammer.** (Werkstoffe u. Korrosion **6**, 325, 1955.) (4 S.)

Zunächst werden die Probleme behandelt, die sich bei Kurzzeitprüfungen ergeben, und die Fehler werden aufgezeigt, die bei Sprühgeräten auftreten, welche mit Düsen arbeiten. Dann wird eine Aerosol-Apparatur beschrieben, die gestattet, einen feinen und gleichmäßigen Nebel zu erzeugen. Dieses Gerät diente als Grundlage für die Entwicklung einer neuen Korrosionsprüfkammer. Die Vorteile dieser Einrichtungen sowie praktische Versuche und deren Resultate werden beschrieben.

F. Peters (Hagen/W.)

Gebhardt, E. und H. D. Seghezzi-Stuttgart, **Eigenschaften flammgespritzter Zinkschichten.** (Z. VDI **98**, 41, 1956.) (5 S.)

Flammgespritzte Zinkschichten haben ähnliche Werte der Zugfestigkeit, der Härte und der Druckfestigkeit wie gegossene Proben, jedoch die elektrische Leitfähigkeit und die Schlagbiegefestigkeit liegen bei flammgespritzten Proben tiefer. Für die Haftfestigkeit gespritzter Zinkschichten ist die Art der Aufrauhung des Haftgrundes wesentlich. Auf einer mit Quarzsand gestrahlten Oberfläche des Grundwerkstoffs (Stahl) haftete die aufgespritzte Zinkschicht besser als auf einer mit Stahlkies gleicher Körnung behandelten Oberfläche. Bei dickeren Probenquerschnitten wurden höhere Eigenschaftswerte gefunden als bei dünneren Querschnitten. Die Haftfestigkeit scheint sich bei Schichtdicken zwischen 0,2 und 1 mm praktisch nicht zu ändern. F. Peters (Hagen/W.)

Kohler, K.-Berlin, **Dilatation und Kontraktion polykristalliner Preßkörper unter dem Einfluß von Wärme.** (Metall **10**, 21, 1956.) (8½ S.)

Der effektive Ausdehnungskoeffizient von Pulverpreßkörpern setzt sich aus verschiedenen Faktoren zusammen: Für den Dilatationsvorgang bildet die Ausdehnung des Einzelkristalliten die Grundlage. Polymorphie und Dehydratation verändern den Ausdehnungsvorgang in charakteristischer Weise. Größe und Gestalt des Einzelkornes, innere Oberfläche und adsorbiertes Gasvolumen, Preßdruck und Preßrichtung sowie die Höhe der Arbeitstemperatur bestimmen die thermisch bedingte Ausdehnung des Preßdruckes. An Hand von Versuchen wurde der Einfluß von Korngröße und Gasbeladung auf das Ausdehnungsverhalten verschiedener Metallpulver beim Erhitzen auf mittlere und hohe Temperaturen festgestellt.

F. Peters (Hagen/W.)

Palme, R.-Frankfurt a. M., **Sintermetalle in der Elektrotechnik.** (ETZ-B **8**, 233, 1956.) (5½ S.)

Ein wichtiges Anwendungsgebiet der Pulvermetallurgie ist die Herstellung von Halbzeugen aus den hochschmelzenden Metallen Wolfram, Molybdän und Tantal. Besonders die Metalle Wolfram und Molybdän werden, wie näher ausgeführt ist, in der Elektrotechnik, z. B. in der Elektrowärmetechnik, in Röntgen- und Elektronenröhren u. a. in großem Maßstab verwendet. Sinterlegierungen aus Wolfram und Kupfer oder Silber besitzen als Kontaktbaustoffe Bedeutung. Ihre Herstellung wird beschrieben. Weiterhin werden noch pulvermetallurgisch hergestellte Kontaktbaustoffe aus Sinterlegierungen von Silber mit Nickel, Cadmiumoxyd und Grafit sowie von Kupfer und Grafit behandelt. Mit Hilfe der Pulvermetallurgie ist es auch möglich, durch Pressen und Sintern von Metallpulvern Fertigformteile ohne besondere Nacharbeit herzustellen. Dieses Verfahren wird beim Fertigen von weichmagnetischen und permanentmagnetischen Teilen angewendet.

F. Peters (Hagen/W.)

Meyerhans, K.-Basel, **Einige Problemstellungen bei der Herstellung von konstruktiven Metall-Verbindungen aus Kunstharzen.** (Z. Metallkde. **47**, 506, 1956.) (11 S.)

Reaktionsweise und Aufbau von gebräuchlichen Metall-Klebmitteln werden beschrieben und an Beispielen die Vorteile von Klebeverbindungen gezeigt. J. Stauff (Frankfurt a. M.)

Köster, W., L. Bangert und J. Hafner-Stuttgart, **Dämpfung und Gleitmodul von verformten und rekristallisiertem Gold.** (Z. Metallkde. **47**, 224, 1956.) (5 S.)

Temperaturabhängigkeit der Dämpfung und des Gleitmoduls von verformtem und rekristallisiertem Gold, Einfluß des Reckgrades und der Korngröße, Relaxation durch Korngrenzenviskosität, Hochtemperaturdämpfung.

J. Stauff (Frankfurt a. M.)

16. Schmiermittel und Brennstoffe

Schlebusch, L.-Palenberg, Krs. Aachen und M. W. Schaefer-Aachen, **Das Sieben feuchter Kohle auf induktiv beeinflußten Sieben.** (Glückauf **92**, 497, 1956.) (6 S.)

Rohkohle läßt sich im Bereich kleiner Trennkorngrößen nur bei geringer Oberflächenfeuchtigkeit ohne besondere Hilfsmittel trocken sieben.

Bei Maschenweiten von 1×3 mm oder $1{,}5 \times 4{,}5$ mm liegt die obere Grenze schon bei 2,5% Oberflächenfeuchtigkeit, bei Maschenweiten von 6×6 mm bei 4–5%. Der Lettengehalt der Rohkohle hat wesentlichen Einfluß auf die Grenzen der Siebfähigkeit.

Die induktive Beeinflussung bringt eine wesentliche Erweiterung dieser Grenzen. Bei den genannten Maschenweiten läßt sich Rohkohle nach diesem Verfahren noch bis zu einer Oberflächenfeuchtigkeit

von 8–10% sieben. Für gewaschene Feinkohle oder Koksgrus liegen die oberen Feuchtigkeitsgrenzen höher. Zwecks Erzielung eines gleichbleibend guten Ergebnisses muß die Aufgabemenge auf das Sieb mit steigender Feuchtigkeit verringert werden.

Um auch zu feuchte Rohkohle bei einer bestimmten Korngröße trennen zu können, ist die induktive Siebbeeinflussung in Verbindung mit einer nachgeschalteten Naßsiebung des Siebüberganges oder einer Trocknung des Siebdurchganges und Feinstkorntrennung möglich.

F. Peters (Hagen/W.)

Nakagawa, T. u. M. Seno (Department of Chemistry, The University of Tokyo, Hongo, Tokyo, Japan). **Das Fließverhalten einiger polymerisierter Öle.** (Bull. Chem. Soc. Japan **29**, 471–479, 1956.)

Es wird versucht, einige Zusammenhänge im Fließverhalten von thermisch polymerisiertem Leinöl durch Bestimmung der dynamischen Viskoelastizität aufzudecken. Die Meßmethode (Bestimmung der torsionalen Oszillation im Bereich sehr geringer Frequenzen) wird beschrieben. Die Temperaturabhängigkeit der dynamischen Viskosität wird diskutiert. Der Weisenberg-Effekt dieser Öle wird qualitativ untersucht.

J. Rasper (Frankfurt a. M.)

17. Anstriche, Lacke, Harze, Wachse

Schulz, G.-Ffm.-Höchst, **Metallbeschichtung mit Kunststoffen.** (Schweiz. Archiv **22**, 178, 1956.) (5 S.)

Das Aufbringen von Kunststoff-Schutzüberzügen auf Metalle erfolgt – im Gegensatz zum Lackieren – ohne Lösungsmittel. Die Kunststoffe werden in folgenden Formen angewandt: Als Pasten in Mischungen mit Weichmachern oder in Schmelzmischungen, als Pulver zum Flammensprühen und Wirbelsintern und als Folien und Platten, die auf die Metallflächen aufgeklebt oder -geschweißt werden. Diese drei Anwendungsgebiete werden ausführlich behandelt, und abschließend wird eine Übersicht über die chemische Beständigkeit der gebräuchlichsten Kunststoffe gegeben.

J. Rasper (Frankfurt a. M.)

Hoeve, C. A. J. und D. A. Sutton-Pretoria, **The Chemistry of Polymerized Oils. VI. The Molecular Weight Distribution of Thermally Polymerized Oils** (Chemie polymerisierter Öle. VI. Die Molekulargewichtsverteilung thermisch polymerisierter Öle). (J. Amer. Oil Chem. Soc. **33**, 312, 1956.) (2½ S.)

Voraussetzung für die Anwendbarkeit der Floryschen Polymerisationstheorie auf polymerisierte Öle ist eine willkürlich-zufällige Veresterung der verschiedenen Fettsäuren mit Glyzerin. Dies wird durch längeres Erhitzen auf 300° erreicht. Die gemessenen und berechneten durchschnittlichen Molekulargewichte werden verglichen.

J. Rasper (Frankfurt a. M.)

19. Industrielle Verfahrenstechnik

Kießkalt, S.-Aachen, **Neue Ergebnisse der Feinzerkleinerung.** (Z. VDI **97**, 1009, 1955.) (3 S.)

Aus Versuchen mit einer Modellkugelmühle, insbesondere aus Messungen der entscheidenden Reibungs- und Hubarbeitsanteile, ergab sich, daß das von Rittinger im Jahre 1867 aufgestellte Zerkleinerungsgesetz für die mechanische Arbeitsaufnahme, bezogen auf das Gewicht der Gutsmenge, nicht gilt. Für spröde Güter bestätigte sich, daß die Arbeitsaufnahme mit dem Quadrat der spezifischen Oberfläche des Mahlgutes zusammenhängt.

F. Peters (Hagen/W.)

Puffe, E.-Mechernich (Eifel), **Erfahrungen bei der Prallzerkleinerung in Bergbau-, Aufbereitungs- und Hüttenbetrieben.** (Erzmetall **8**, 570, 1955.) (10 S.)

Als Beispiele für die Verwendung von Prallmühlen als reinen Zerkleinerungsmaschinen wird bei Erzen die Zerkleinerung von Blei-, Zink-, Kupfer- und Antimonerzgängen, Schwefelkies, Spateisenstein, Eisenerzsedimenten, Flußspat, Schwerspat angegeben. Weiterhin werden Beispiele für Anwendung im Kohlenbergbau, in der Stein- und Erden- und Hüttenindustrie gegeben. Eine selektive Zerkleinerung durch Prallmühlen erfolgt bei Bleierzsedimenten, Eisenerzsedimenten, Asbest, Zinnerz und Wolframit, Salzen, Steinkohle und Gangerzen. Auch in der Feinmahlung findet die Prallzerkleinerung Anwendung. Weiterhin werden allgemeine Erfahrungen mit Prallmühlen mitgeteilt.

F. Peters (Hagen/W.)

Berichtigung

zur Arbeit

Zur Theorie des Abbaus von Kettenmolekülen II

Von S. Kästner und K. Altenburg (Berlin)

Kolloid-Z. **148**, 150 (1956)

In Abschnitt 3a auf Seite 153 muß es heißen:

Anfangsverteilung: Eine Variation der Anfangsverteilung ergibt, daß die Verhältnisse um so ungünstiger liegen, je breiter die Verteilung ist.

Berichtigung

zur Arbeit

Zur Kinetik der Polykondensation von ε-Caprolactam

Von E. Barthell (Krefeld)

Kolloid-Z. **149**, 34/35 (1956)

Die Gleichung [1] muß richtig lauten:

$$\frac{(A^{+-}) \cdot (H^{+})}{(A^{+})} = K_s \qquad [1]$$

Die weitere Entwicklung der Gleichungen [3] usw. geht von der bereits berichtigten Gleichung [1] aus, ist also richtig.

Gleichung [7] gibt nicht die lg-lg-Funktion wieder, wie im Text richtig vermerkt. Gleichung [7] muß richtig lauten:

$$\lg K_b = -2{,}25 \cdot \lg M + 1{,}41 \qquad [7]$$

Gleichung [8] lautet dann folgerichtig:

$$K_b = 10^{-(2{,}25 \cdot \lg M - 1{,}41)} \qquad [8]$$

Gleichung [9] entfällt.

Autoren-Register

zur Kolloid-Zeitschrift, Bd. 148 und 149 (1956)

O. = Originalarbeit, **Dk.** = Diskussionsbemerkung, **W.K.** = Wissenschaftlicher Kurzbericht, **W.T.S.** = Wissenschaftlich-technischer Sammelbericht, **P.B.** = Patentbericht, **T.** = Tagungsbericht, **B.** = Buchbesprechung, **R.** = Referat, **Berichtig.** = Berichtigung, **Nachr.** = Nachruf.

Die erste, fette Zahl zeigt den Band (**148** oder **149**) an, die zweite die Seitenzahl

Acker, L., Getreidechemiker-Tagung v. 5.—7. Juni 1956. **T. 148,** 174
Ada, G. L. s. A. Gottschalk
— u. A. Gottschalk, Influenza-Virus-Partikel, Zukkerkomponente. **R. 148,** 109
Adair, G. S. s. N. K. Boardmen
Akutowicz, F., Fasern, viskoelastische. **R. 149,** 63
Alexander, N u. D. M. Greenberg, Serin-bildendes Enzymsystem, Reinigung und Eigenschaften. **R. 149,** 157
Alfrey, T. jr. u. a. s. E. B. Bradford
Allen, P. E. M., J. M. Downer, G. W. Hastings u.a., Block-Mischpolymere, Herstellung. **R. 149,** 161
Alling, E. u. a. s. K. Monty
van Alphen, J., W. J. K. Schönlau u. M. van den Tempel, Gummichemikalien. **B. 149,** 137
Altenburg, K. s. S. Kästner
Altier, M. W. u. a. s. M. Morton
Amaya, K. u. R. Fujishiro, Polystyrollösungen, Verdünnungswärmen. **R. 148,** 113
— u. R. Fujishiro, Polyvinylalkohollösung, Verdünnungswärme. **R. 149,** 60
Anderson, J. A., Weizen, neuere Forschungen. **T. 148,** 174
von Antropoff, A., Experimentelle Einführung in die Chemie. **B. 149,** 132
Aoki, K., Eieralbumin, elektrophoretische Untersuchg., Natriumdodecyl-sulfat. **R. 149,** 56
— u. J. Hori, Proteine, Wechselwirkg. zwischen oberflächenaktiven Agenzien. **R. 148,** 111
Arai, K. s. Ch. Araki
Araki, Ch., Agar-Agar, Agarose-Bestandteil. **R. 149,** 156
— u. K. Arai, Agar-Agar, chem. Konstitution. **R. 149,** 153
Arceneaux, R. L. u. a. s. J. G. Frick
Ardenne, M. v., Elektronenphysik, Ionenphysik und Übermiskroskopie, Tabellen. **B. 149,** 50
Ardry, R. u. C. Elie, Plasma-Proteine, Formaldehyd und Wärme. **R. 148,** 106
Armbruster, O. s. H. D. Matheka
Asadourian, A. s. E. R. Blout
Askonas, B. A., J. H. Humphrey u. P. R. Porter, Kaninchen-γ-Globulin. **R. 149,** 53
ASTM, Symposium on Impact Testing. **B. 149,** 137
Audrin, L. s. L. Gorini
Averill, S. J. u. a. s. H. Gilbert
Avigan, J., R. Redfield u. D. Steinberg, Serum-Lipoproteine, N-endständige Reste. **R. 149,** 57
Ax, R. s. H. Thiele

Baker, P. J. u. a. s. H. E. Huber jr.
Bakhtiar, A. K. s. F. Bischoff
Ballantine, D. S., A. Glines, D. J. Metz u. a., Vinyl-Polymerisation, durch γ-Strahlen angeregte —. **R. 148,** 116
Ballard, D. G. H. u. C. H. Bamford, Ketteneffekt, Analogon zur Enzymwirkung. **R. 148,** 110
Balls, A. K. u. H. N. Wood, Acetyl-Chymotrypsin. **R. 148,** 106
Balwit, J. S. u. a. s. E. J. Lawton
Balwit, J. S.u. a. s. A. A. Miller
Bamford, C. H. s. D. G. H. Ballard
— u. A. D. Jenkins, Acrylnitril, Polymerisationsgeschwindigkeit. **R. 149,** 161
—, A. D. Jenkins u. R. Johnston, Vinylpolymerisation, Bestimmg. der Auslösungsgeschwindigkeit. **R. 149,** 163
— u. E. F. T. White, Block-Mischpolymere, tertiäre Amine als Ketten-Überträger zur Synthese von —. **R. 149,** 161
Bangert, L. u. a. s. W. Köster
Barna, J. u. B. Marschalkó, Bentonitdispersionen, rheolog. Verhalten. **R. 149,** 147
Barnard, M. L. s. K. J. Laidler
Barollier, J., J. Heilmann u. E. Watzke, Papierchromatogramme und -elektropherogramme, polychrome Sichtbarmachg. **R. 148,** 118
Barreto, D. s. E. Ponder
Barthell, E., ε-Caprolactam, Kinetik der Polykondensation. **O. 149,** 34. **Berichtig. 149,** 176
Bartlett, P. D. u. D. S. Trifan, Styrol-Polymerisation, Untersuchungen mit Schwefel als Inhibitor. **R. 149,** 165
Barton, E. s. J. W. Dubnoff
Baskett, A. C. u. a. s. F. Harlen
Bass, R. u. S. Magun, Eiskristalle. **R. 149,** 142
Batel, W., Korngrößenverteilungen, Fehlermöglichkeiten bei der Bestimmung. **R. 148,** 120
—, Haufwerke, feuchte. **R. 148,** 190
Bauer, W. H. s. N. Weber
Beachell, H. C. u. S. P. Nemphos, Polyäthylen, oxydativer Abbau. **R. 149,** 165
Bearman, R. J. u. F. O. Koenig, Thermoosmose, Gummimembran. **R. 148,** 92
Becher, J. u. a. s. H. P. Gregor
Becher, P., Kalkseifendispergierung. **R. 148,** 190
Beck, M. T. u. P. Ébrey, Papierchromatographie, Substanzwechselwirkung während der —. **R. 149,** 169
Becker, F. s. W. A. Roth
Becker, G. W. u. H. Oberst, Kunststoffe, dynamisch-elastisches Verhalten. **O. 148,** 6
Becker, R. R. u. a. s. A. Stracher
Beckers, G. s. R. Lontie
Beckmann, Ch. O. s. S. S. Winter
Beers, jr., R. F., Polynukleotid, enzymatische Systeme. **R. 149,** 52
—, Mischapparat. **R. 148,** 117
Behr, J. u. a. s. D. S. Ballantine
Beinert, H., Flavoprotein-Katalyse, Auftreten v. freien Radikalen. **R. 149,** 143
Belegišanin, N., U-NaF-Schmelze, Fluoreszenzlöschung. **R. 148,** 178
Bello, J., o-Methylisouronsulfat. **R. 148,** 94
—, Gelatine mit Methanol und Thionylchlorid, spezifische Veresterung der Carboxylgruppen. **R. 149,** 159
— u. J. R. Vinograd, Gelatine-Gele, Einfluß optischer Isomeren auf den Schmelzpunkt. **R. 149,** 156
Belner, R. J. s. S. H. Maron
Benesovsky, F., Sinterwerkstoffe, warmfeste und korrosionsbeständige —. **B. 149,** 50

Benhamou, N., Oberflächenfilme von Proteinen, monomolekulare. **R. 149,** 54
—, Oberflächenfilme von Proteinen, monomolekulare, Hämoglobinabkömmlinge. **R. 149,** 54
Benjamin, P. S. s. C. Weaver
Benk, E., Kolloide, Unterscheidung und Nachweis. **R. 148,** 119
Benson, G. C. s. E. D. Goddard
Bergel, F. u. R. C. Bray, Xanthin-Oxydase, Stabilisierung. **R. 149,** 143
Berger, A. u. a. s. Y. Levin
Berger, J. E. u. a. s. B. W. Low
Berkeš-Tomašević, P. u. M. Kalpakdjijan, Alkaloide, Elektrophorese und Chromatographie. **R. 148,** 187
Bermes, W. J. u. H. J. McDonald, Elektroosmose auf Glasfaser-Filterpapier. **R. 149,** 167
Bernfeld, P. u. J. S. Nisselbaum, Proteintrennung durch Zonenelektrophorese an Stärkegel, modifizierte Methode. **R. 149,** 167
Bernstein, F. u. a. s. H. P. Gregor
Berty, I. s. F. Evva
Bethea, S. R. u. J. H. Karchmer, Propylenpolymerisation. **R. 148,** 187
Bettelheim, F. R., Fibrinogen, Peptidmaterial, Fraktionierung. **R. 148,** 96
Betticher, A., V. Hardung u. J. Maillard, Elastizität und Viskosität kautschukähnlicher Körper, elektronische Apparatur zur Messung. **O. 148,** 66
Beythien, A. u. W. Heimann, Lebensmittelchemie, Einführung in die —. **B. 148,** 90
Bharucha, F. R. u. G. V. Joshi, Organische Säuren, Papierchromatographie. **R. 149,** 144
Bhatt, C. S. u. a. s. A. K. M. Trivedi
Bhattacharya, A. K., Koagulationszeit, Zusammenhang zw. Elektrolytkonzentration. **R. 148,** 102
—, Koagulation von Eisenhydroxyd, langsame. **O. 148,** 136
— u. A. K. Bhattacharya, Koagulation von lyophoben Solen, Nachprüfg. einer neuen Gleichung. **R. 148,** 102
— u. R. Kumar, Koagulationszeit, Beziehung zw. — Elektrolytkonzentration, Preußisch-Blau-Sol. **O. 148,** 140
Bhattacharya, S. u. a. s. M. Fieser
Biedermann, E. u. E. Kneller, Dauermagnetlegierungen, Gefüge und magnetische Eigenschaften. **R. 149,** 174
Bier, G., Polyvinylchlorid, Struktur. **R. 149,** 130
Bigelow, W. C. u. L. O. Brockway, Fettsäuren, adsorbierte Filme. **R. 148,** 99
Billick, I. H. u. J. D. Ferry, Fibrinogen, elektrische Doppelbrechg. **R. 149,** 57
Bischoff, E. s. K. L. Wolf
Bischoff, F. u. A. K. Bakhtiar, Insulin, Reaktionsprodukte. **R. 149,** 59
Bishop, F. W. u. a. s. I. W. Rowen
Black, R. M., Polyäthylen, Einfluß der Temperatur auf die Vernetzung, energiereiche Strahlung. **R. 149,** 165
Blackburn, S. u. G. R. Lee, Woll-Keratin, Reaktion v. — mit Alkali. **R. 148,** 109
— u. P. Tetely, Dipeptide, neue Methode zur Untersuchung von Mischungen diastereomerer. **R. 149,** 168
Blout, E. u. A. Asadourian, γ-Benzyl-l-Glutaminat. **R. 149,** 163
— u. R. H. Karlson, Poly-γ-benzyl-L-glutamate, Synthese. **R. 149,** 161
Blum, J. J., Diffusion in ein zylindrisches Enzymsystem. **R. 149,** 140
Bluhm, M. M. u. J. C. Kendrew, α-Chymotrypsinogen, Kristallformen und Molekulargewicht. **R. 149,** 58
Boardmen, N. K. u. G. S. Adair, Myoglobine aus Pferdeherzextrakten. **R. 149,** 154
Bobalek, E. G. u. a. s. S. H. Maron
Bockris, J. O'M., J. D. Mackenzie u. J. A. Kitchener, Silikate, viskoses Fließen von Kieselsäure. **R. 148,** 124
Bocquet, P. E., C. M. Sliepcevich u. D. F. Bohr, Strömungspotential. **R. 148,** 101
Bogen, H. J., Anelektrolyte, nichtosmotische Aufnahme v. Wasser u. gelöst. —. **R. 149,** 144
Böhmer, U. u. H. Giersberg, Histamin. **R. 149,** 145
Bohr, D. F. u. a. s. P. E. Bocquet
Bollag, W., Antikörper, organospezifische —. **R. 149,** 52
Bona, E. u. a. s. M. Branica
Bonner, O. D. u. F. L. Livingston, Kationenaustausch-Gleichgewichte. **R. 148,** 100
—, V. F. Holland u. L. L. Smith, Sulfonsäuren u. ihre Beziehungen zu Ionenaustausch-Gleichgewichten, osmotische Aktivitäts-Koeffizienten. **R. 149,** 171
Börner, H., Ferulasäure, papierchromatograph. Nachweis. **R. 148,** 97
Bornstein, J., Enzyme durch Lipoproteine, Inhibierung. **R. 149,** 144
Bose, S. K. u. a. s. K. L. Yadava
Bosen, A. N. u. K. N. Mehrothra, Natriumoleat, Solubilisation von Butanol-1 und von 3-Methylbutanol, Einfluß v. Ölsäure u. v. Natriumhydroxyd. **R. 149,** 150
Boult, E. H., Elektronen-Mikroskopie und -Beugung, Verwendg. v. Petroläther. **R. 148,** 119
Boussier, G. u. a. s. M. F. Yayle
Boyd, G. E. s. G. E. Myers
Boysen, M. s. A. Henglein
Bradbury, J. H. u. a. s. P. Doty
Bradford, E. B., J. W. Vanderhoff u. T. Alfrey jr., Emulsionspolymerisation, elektronenmikroskopische Untersuchung. **R. 149,** 169
Bradley, R. S., Mikrotröpfchen, Verdampfungsgeschwindigkeit bei Gegenwart unlöslicher monomolekularer Filme. **R. 148,** 100
Brand, B. P. u. P. Johnson, Natriumdodecylsulfat, Wechselwirkung mit Legumin. **R. 148,** 105
Brandenberger, H., Polyamine, Vernetzung. **R. 149,** 60
Brandenburg, H., Bakteriologische Laboratoriumsarbeit, Einführung. **B. 149,** 136
Branica, M., E. Bona u. N. Simunović, Anorganische Ionen, Extraktion mit organischen Lösungsmitteln. **R. 148,** 190
Bray, R. C. s. F. Bergel
Briggs, D. R. s. R. M. Hill
Brockway, L. O. s. W. C. Bigelow
Broser, W. u. W. Lautsch, Peptidketten, Energiefortleitung. **R. 149,** 142
Brown, C. J., A. Hull u. P. V. Joule, Polyamide, zyklisch, Konstitution aus Nylon 66. **R. 148,** 115
Brown, L. u. I. T. Trotter, Poly-L-Alanin, Röntgenuntersuchungen. **R. 149,** 153
Brunner, G. u. a. s. M. Zief
Brunish, R. u. a. s. I. W. Rowen
de Bruyn, P. L. s. A. M. Gaudin
Buch, K. P. s. K. B. Deshpande
Buchanan, A. S. u. a. s. D. J. O'Connor
Buchdahl, R. u. a. s. G. C. Claver, jr.
Buckland, I. J. s. A. G. Dawson
Bull, H. B., Serumalbumin, Adsorption. **R. 148,** 111
Burley, R. W., Wolle, Bestimmung der SH-Gruppen, I. Versuche an unbehandelten Fasern, II. Versuche an superkontraktierten und pulverisierten Fasern. **R. 148,** 187

Burnett, B. B. u. W. F. McDevit, Polymerschmelzen, Sphärolitwachstum. **R. 149,** 61
Butler, G. M. u. a. s. M. W. First
Butler, J. A. V. s. K. V. Shooter
Button, P. A. s. R. F. Stamm
Buzágh, A u. E. Wolfram, Haftfähigkeit v. Flüssigkeiten an festen Körpern mit der Abreißwinkelmethode. **W. K. 149,** 125
Buzzell, A. u. a. s. M. A. Lauffer

Cala, J. A. u. a. s. M. Morton
Callily, I., Aersosole, Filterung v. —. **R. 149,** 148
Campbell, P. N., Aminosäuren, Trennung an Anionenaustauschersäulen. **R. 149,** 168
Canady, W. J. u. J. H. Roe, Menadion, Reaktion. **R. 149,** 169
Cann, J. R. s. R. A. Phelps
Cantow, H. J., Lichtzerstreuung hochmolekularer Stoffe, Bestimmg. thermodynamischer Daten aus der Temperaturabhängigkeit. **R. 148,** 93
Carlson, E. J. u. a. s. H. Gilbert
Carpenter, D. K. u. a. s. S. Newman
— u. W. R. Krigbaum, Rayleigh-Verhältnis. **R. 149,** 51
Carroli, N. V., R. W. Longley u. a., Glykogen in Leber und Muskel, Bestimmung. **R. 149,** 168
Caspar, D. L. D., Tomatenstauden-Virus, Struktur. **R. 148,** 98
—, Tabakmosaikvirus, Struktur. **R. 149,** 152
Caspary, E. A., Fibrinogen, Acetylierung. **R. 148,** 109
Cassidy, H. G. s. V. Verplanck
— s. L. Luttinger
Cates, D. M. u. H. J. Withe, Fasern aus Mischungen von Polymeren, Herstellung und Eigenschaften, I. Fasern aus Polyakrylnitril und Zelluloseacetat, II. Fasern aus Polyakrilnitril und Zellulose. **R. 148,** 188
— u. H. J. White, Polyacrylnitril-Seide-Fasern. **R. 149,** 173
Catsch, A., Metalle, Verhalten im Organismus. **R. 149,** 144.
Cattaneo, C. s. A. Hirsch
Cerf, R. u. G. Laville, Makromoleküle, Absorption von Ultraschall. **R. 148,** 92
Černicki, B. u. B. Težak, Methorik der Fällungserscheinungen, gegenseitiger Einfluß der Silberhalogenide. **R. 148,** 181
Chaki, S. s. H. Imai
Chakravarty, D. N. s. S. S. Mitra
Champetier, G. u. J. Khaladji, Polyamide, sulfuriert. **R. 148,** 114
Chang, S. Y. u. H. Morawetz, Polymerassoziationen, III. Aggregation und Assoziation von Styrol-Methacrylsäure-Copolymeren. **R. 149,** 160
Chao, F. Ch. u. H. K. Schachman, Ribonukleoprotein aus Hefe. **R. 148,** 107
Chapiro, A., Polymere im festen Zustand, Einwirkg. von γ-Strahlen, II. Abbau v. Polymethacrylsäuremethylester und von Zelluloseacetat. **R. 148,** 185
—, Polymere, Mechanismus des radiochemischen Abbaus. **R. 148,** 185
Chaykin, S., J. O. Meinhart u. E. G. Krebs, Diphospho-Pyridin-Nukleotide, Isolierung und Eigenschaften. **R. 149,** 152
— u. a. s. J. O. Meinhart
Chedin, J. u. A. Marsaudon, Zellulosefasern, Fixierung des Natriumhydroxyds. **R. 148,** 123
Cheftel, R. I., J. Moretti u. J. Polonovski, Serum, polyäthylenige Fettsäuren. **R. 148,** 96
Chipman, D. R., Monochromator für Röntgenstrahlen. **R. 148,** 117
Chou, A. u. M. Kerker, Kolloide Lösungen, Brechungsindex. **R. 148,** 102
Choudhury, P. K. u. H. P. Frank, Zellulose-Lösungen, Lichtstreuungsmessungen. **R. 148,** 182
Christensen, H. N. u. T. R. Riggs, Aminosäureübergang in Zellen. **R. 149,** 143
Clark, T. J. u. a. s. R. Hein
Clarkson, T. W., Ninhydrin, Hydroxyprolin und Prolin, Reaktion. **R. 148,** 119
Claver, jr., G. C., R. Buchdahl u. R. C. Miller, Polyäthylen-Sphärolite. **R. 149,** 61
Le Clerc, Influenza-Virus, Einfluß der Ribonuklease auf die Multiplikation. **R. 148,** 98
Cohen, C., F-Aktin durch Beugung von Röntgenstrahlen. **R. 149,** 158
Cohn, C. s. J. Duclaux
Coleman, B. D., Streckbarkeit v. Polymerfasern, Theorie der absoluten Reaktionsgeschwindigkeiten. **R. 149,** 164
Coleman, B., H. Tarkow u. R. C. Weatherwax, Gelatine-Filme, Herstellung. **R. 148,** 107
Collinson, E. u. F. S. Dainton, Vinylpolymerisation, Kettenabbruch, durch Metallsalze. **R. 149,** 165
Combet, S., Gelatine, sauer-basisches Verhalten. **R. 148,** 183
Conway, B. E., Desoxyribonukleinsäure-Lösungen, Einfluß von Harnstoff auf die Viskosität. **R. 149,** 152
Cooke, T. F. u. P. B. Roth, Gewebe, Ausrüstung synthetischer —. **R. 148,** 189
Cooke, S. R. B. u. E. L. Talbot, Flotation. **R. 148,** 190
Čopič, M., Strömungsdoppelbrechung vom Geschwindigkeitsgradienten, parabolische Abhängigkeit. **R. 149,** 159
Cotrell, L., Trennungsenergie und Bindungskonstante. **B. 149,** 133
Cowic, D. B. u. B. P. Walton, Biosynthese von Protein und Nukleinsäure. **R. 149,** 144
Coworkers s. F. W. Stavely
Creely, J. J. u. a. s. M. L. Nelson
Cregg, R. E. u. a. s. R. Hein
Crick, F. H. C. u. J. D. Watson, Viren, Struktur kleiner —. **R. 148,** 98
Crnojević, R. u. a. s. Gj. Stefanović
Crook, E. H. u. a. s. U. P. Strauss.
Cunningham, F. Y., R. C. Taylor u. L. B. Lockhart, Elastomere, Einfluß partiell fluorierter Diester. **R. 149,** 171
Cuny, K. H. u. K. L. Wolf, Oberflächenspannung, Präzisierung der Blasendruckmethode. **R. 148,** 92
Cure of Thermosetting Resins, Vulkanisation von wärmehärtenden Harzen. **R. 148,** 120
Curtain, C. C., Hyaluron-Komplex, Protein. **R. 149,** 53

Dainton, F. S. s. E. Collinson
Dalton, R. K. s. R. C. Dalton
Damen, L. s. P. Maltha
Damerell, V. R., Montmorillonit-Öl-Gele, Bildung. **R. 148,** 104
Danneberg, H. s. R. W. Tess
D'Ans, A. M. s. G. Kanig
Danusso, F., G. Moraglio u. G. Talamini, Polyäthylene, Umwandlungstemperaturen zweiter Ordnung. **R. 149,** 159
Darlington, C. D., Chromosom, physik.-chem. Einheit. **R. 148,** 96
Daruwalla, E. H. u. G. M. Nabar, Zellulose, Säurehydrolyse. **R. 148,** 183
Dasgupta, S. u. a. s. C. S. Ramakrishnan
Datta, S. P. u. B. R. Rabin, Metallionen, Chelatbildung, I. u. II. **R. 149,** 142
Davies, M. u. D. M. L. Griffiths, Buttersäure, molekulare Gleichgewichte. **R. 149,** 55
Dawson, A. G. u. I. J. Buckland, Sauerstoff, galvanische Messung. **R. 148,** 119

Deane, K. R. u. E. V. Truter, Papierchromatographie, identisches Verhalten einiger Peptide und Aminosäuren. **R. 148,** 119
Debain, V., F-Aktin, isoelektrische Punkte v. normalem u. depolymerisiertem —. **R. 149,** 157
von Dechend, H., Justus von Liebig. **B. 149,** 48
Deffner-Plöckl, M. u. a. s. W. Graßmann
Dekhne, B. s. A. Dietzel
Deshpande, K. B. u. K. P. Buch, Natriumoleat- und -stearatgele in einigen organischen Lösungsmitteln, Erstarren von —. Teil I. Erstarrungstemperatur und -zeit. Teil II. Abkühlungskurven v. Seife-Lösungsmittel-Systemen. **R. 149,** 151
Desnuelle, P. u. a. S. M. Rovery
Deuel, jr., H. J., Fette, ihre Chemie und Biochemie. **B. 148,** 176
Deutsche Akademie der Wissenschaft, Fasern aus synthetischen Hochpolymeren. **B. 149,** 137
Deutsches Lederinstitut, Lederinstitut Freiberg (Sa.), Gesammelte Abhandlungen. **B. 149,** 137
Devore, G. W., Verteilung der Elemente, Kristallwachstum. **R. 148,** 94
Dialer, K., Schwingungsdämpfung und Einfriertemperatur an Mischpolymerisaten. **Dk. 148,** 66
Dickman, S. R. s. J. F. Speyer
Di Ferrante, N., Mucopolysaccharide, Hyaluronidase-Aktivität. **R. 149,** 169
Dietrich, F., Lipoproteide des Serums mittels präparativer Elektrophoresemethoden, Differenzierung. **R. 149,** 167
Dietrich, W., H. Dücker u. G. Möllenstedt, Elektronen-Spektrograph für metallphysikalische Untersuchungen. **R. 149,** 174
Dietzel, A. u. B. Dekhne, Hauptversammlg. Deutsch. Keram. Ges. **T. 148,** 175
— u. B. Dekhne, Kaoline, rehydratisiert. **T. 148,** 175
— u. H. Mostetzky, Keramische Schlicker, Vorgänge beim Wasserentzug, I. Diffusionstheorie, II. Berechnung der Diffusions-Koeffizienten, III. Eindringen des Schlickwassers, IV. Röntgenograph. Nachweis der Scherbentextur. **R. 148,** 125
Dole, M., Polymere, teilkristalline, Schmelzbereich. **R. 148,** 115
— s. C. W. Smith
Dörfel, H. s. F. G. Fischer
Döring, H., Phosphorsäure, Ausnutzbarkeit der an Kolloiden sorbierten — durch die Pflanzen. **R. 149,** 174
Doty, P., J. H. Bradbury u. A. M. Holtzer, Poly-γ-benzyl-l-glutaminat in verschiedenen Lösungsmitteln, Molekulargewicht, Konfiguration u. Assoziation. **R. 149,** 163
Downer, J. M. u. a. s. P. E. M. Allen
Dragsdorf, R. D., Röntgen-Kleinwinkelstreuung. **R. 149,** 138
Dray, S. u. K. Sollner, Membrane mit idealer Ionenselektivität. **R. 149,** 140
Drèze, A., Tryptophan, Stabilität, Hydrolyse-Agenzien. **R. 148,** 119
Drickamer, H. G. s. A. H. Emery, jr.
Drost-Hansen, W. s. A. L. Gentile
Dubnoff, J. W. u. E. Barton, Protein-Sulfhydrylgruppen durch Vitamin B_{12}, Aktivierung. **R. 149,** 154
Ducay, E. D. u. a. s. R. E. Feeney
Dücker, H. u. a. s. W. Dietrich
Duclaux, J. u. C. Cohn, Osmose. **R. 148,** 92
Duke, J. T. u. a. s. W. K. Taft
Dunell, B. A. u. a. s. S. J. Price
Dunn, P. H. s. C. E. Schildknecht
Dunning, H. N. u. a. s. L. Hsiao
Durup, J. u. M. Magat, Polymerisation im Fällungsmittel, Kinetik. **R. 148,** 116
Ébry, P. s. M. T. Beck
Ecker, R., Erweichungsbereiche, Mischpolymerisate, Polymerisatgemische und Pfropfpolymerisate. **T. 149,** 130
Edman, P., Peptidabbau. **R. 148,** 110
Egami, F. u. a. K. Nankanishi
Egerton, G. S. u. S. L. Fitton, Polymerfilme, Bildung freier Radikale. **R. 149,** 140
Ehrenpreis, S. u. R. C. Warner, Konalbumin und Lysozym, Wechselwirkung. **R. 148,** 106
v. Eichborn, J.-L., Dampfadsorption und Benetzung, Beeinflussung mechanischer Festigkeit durch Grenzflächenaktivität von Dämpfen. **W. K. 149,** 128
Eitel, W., Physical Chemistry of the Silicates. **B. 148,** 177
Elie, C. s. R. Ardry
Ellenbogen, E., Ammoniak, flüssig, Einfluß auf Proteine. **R. 148,** 107
Elliott, A. u. B. R. Malcolm, Polypeptide, Infrarot-Untersuchungen. **R. 149,** 155
Elliot, J. u. a. s. L. O. Leenertz
Ellis, S. u. M. E. Simpson, Wachstumshormon an Zellulose-Derivaten, Chromatographie. **R. 149,** 156
Ellison, A. H. u. W. A. Zisman, Oberflächenaktivität, organische Flüssigkeit. **R. 149,** 146
Elton, G. A. H. u. J. B. Peace, Sedimentations-Potentiale. **R. 148,** 101
Embree, W. E. u. a. s. J. M. Mitchell
Emery, jr., A. H. u. H. G. Drickamer, Thermodiffusion von Polymeren. **R. 148,** 92
von Engelhardt, W., Schwingungsdämpfung und Einfriertemperatur an Mischpolymerisaten. **Dk. 148,** 66
Engelter, A. u. F. H. Müller, Deformation von Hochpolymeren, Frage reversibler thermischer Effekte. **W. K. 149,** 126
Erckmann, R., Via Regia. Nobelpreisträger. **B. 148,** 84
Erdmann-Jesnitzer, F. s. F. Günther
Erlander, S. u. D. French, Amylopektin und Glykogen, statistisches Modell. **R. 148,** 183
Erlander, S. R. u. a. s. C. J. Stacy
Estermann, E. F. s. McLaren
Evva, F. u. I. Berty, Photographische Farbkomponente in Gelatinelösungen. Reaktion. **O. 149,** 10
Exley, D., Stickstoff, Bestimmg. v. 20-100 μ mg-Mengen v. organischem —. **R. 149,** 168

Fallab, S. s. G. H. Wolff
Farlow, N. H. u. F. A. French, Aerosole, Vermessung flüssiger —. **R. 149,** 148
Faurote, P. D., C. M. Henderson, C. M. Murphy u. a., Ester und Äther, teilweise fluorierte —. **R. 148,** 189
Fauth, H. u. a. s. R. C. Schulz
Feeney, R. E., L. R. MacDonnell u. E. D. Ducay, Lysozym, irreversible Inaktivierung. **R. 148,** 107
Feinberg, J. G., Antigen/Antikörper-Titration. **R. 148,** 119
Ferguson, A. W. s. R. G. Scott
Ferguson, E. E., Polyäthylen, Infrarotspektren. **R. 149,** 60
Ferguson, R. u. a. s. A. G. Winger
Ferraro, Ch. F. u. J. J. Maurer, Amylopektinazetat-Trikresylphosphat-Systeme, dielektrische Dispersion. **R. 149,** 151
Ferry, J. D. u. R. F. Landel, Reibungskoeffizienten in Polymeren. **O. 148,** 1
— s. I. H. Billick
— s. R. F. Landel
— s. D. J. Plazek
Fessler, J. H., Perlschnurbilder. **R. 148,** 116
Few, A. V. u. R. H. Ottewill, Kationische Seifen, spektrophotometrische Methode. **R. 148,** 126

Fiesser, L. F. u. a. s. M. Fiesser
Fiesser, M., L. F. Fiesser, E. Toromanoff, u. a. Synthetische Emulgatoren. **R. 149,** 141
Fisher, J. s. V. A. Najjar
Fischer, S. u. R. Kunin, Carboxyl-Polymere, Einfluß v. Verzweigung auf die Eigenschaften. **R. 149,** 158
Fischer, F. G. u. H. Dörfel, Polyuronsäuren, Braunalgen. **R. 149,** 145
First, M. W., J. B. Graham, G. M. Butler u. a., Stäuben bei hoher Temperatur. **R. 149,** 173
Fitton, S. L. s. G. S. Egerton
Flasch, A., Pflanzenzellen, Festigkeit der Bindung einiger basischer Farbstoffe in vitalgefärbten —. **R. 148,** 180
Flasskamp, W., Ruß, Herstellung. **R. 149,** 176
Fleming, P., A. R. Peacocke u. R. G. Wallis, Virial-Koeffizient, Lösungen v. Polymeren. **R. 148,** 178
Fletschinger, J. s. R. Meier
Flodin, P. u. D. W. Kupke, Zonen-Elektrophorese in Zellulose-Säulen. **R. 149,** 166
Flörke, O. W., L. H. Lehnert, u. a., Glasstruktur, Einführung in die Grundlagen. **R. 149,** 174
Flory, P. J. u. A. D. McIntyre, Polymere, Kristallisationsmechanismus. **R. 148,** 115
Fock, S. M. u. a. s. S. H. Maron
Folman, M. s. U. Garbatzki
Folt, V. L. u. a. s. S. E. Horne, jr.
Foster, J. F. u. a. s. C. J. Stacy
Fraenkel-Conrat, H., Tabakmosaik-Virus, Rolle der Nukleinsäure bei der Wiederherstellg. **R. 148,** 98
— u. B. Singer, Crotoxin, Fraktionierung und Zusammensetzung. **R. 148,** 109
Frangen, R. s. M. v. Stackelberg
Frank, H., Pilze, Aminosäurezusammensetzung. **R. 148,** 179
Frank, H. P. s. P. K. Choudhury
Franklin, R. E., Tabakmosaikvirus, Anordnung der Ribonukleinsäure. **R. 149,** 154
Franklin, R. E. u. A. Klug, Tabakmosaik-Virus-Teilchen, Natur der schraubenförmigen Rinne. **R. 148,** 110
Fraser, R. D. B., Faserproteine, Ultrarot-Dichroismus. **R. 148,** 109
v. Fréchette, L. s. H. Insley
Freeman, M. W. s. J. H. L. Watson
Freise, V. s. E. Kramer
French, D. s. S. Erlander
French, F. A. s. N. H. Farlow
Freudenberg, K., Lignin. **R. 148,** 114
Frick, J. G. jr., J. W. Weaver, R. L. Arceneaux u. a., Triallylphosphat, Emulsionspolymerisation. **R. 149,** 160
Frieden, E. H., Enzymoide Eigenschaften von Lysozym-Methylester. **R. 149,** 143
Friedkin, M. u. D. Roberts, Uracil-Desoxyribosid, Umwandlung. **R. 149,** 158
Frilette, V. J., Ionenaustausch-Membrane, Herstellg. u. Charakterisierung. **R. 149,** 169
Frisch, H. L., Koagulation v. Kolloiden, turbulent. **R. 149,** 147
—, u. R. Simha, Monoschichten linearer Makromoleküle. **R. 149,** 141
Frisch-Niggemeyer, W., Ribonukleinsäure in Viren. **R. 149,** 157
Frissell, W. J., Vinyl-Weichmacher, Flüchtigkeit. **R. 149,** 170
Fromherz, H., Physikalisch-chemisches Rechnen. **B. 149,** 133
Frost, A. E., Polyaminopolycarbonsäuren. **R. 149,** 165
Fuerstenau, D. W., Strömungspotential von Quarz. **R. 149,** 147
Fujimoto, M., Harzmembrane. **R. 148,** 121
Fujishiro, R. s. K. Amaya
Fujita, H., Sedimentationskoeffizient, Konzentrationsabhängigkeit. **R. 149,** 51
Fuoss, R. M. s. B. Gross
Furukawa, J. s. T. Tsuruta
Furuya, S. u. M. Honda, Polychlorotrifluoroäthylen, spezifische Voumina von geschmolzenem —. **R. 149,** 159

Gaedtke, Kl. s. K. Schreier
Gaegauf, H., Feuchtigkeitsmeßgerät. **R. 149,** 62
Ganzenmüller, W., Technologie und Alchemie. **B. 148,** 177
Garbatzki, U. u. M. Folman, Mehrschichtenadsorption, Adsorption an Glas bei hohen relativen Drukken. **R. 149,** 146
Gaudin, A. M., P. L. de Bruyn u. O. Mellgren, Pyrit, Adsorption von Äthylxanthat. **R. 148,** 95
Gebhardt, E. u. H. D. Seghezzi, Zinkschichten, Eigenschaften flammgespritzter —. **R. 149,** 175
Gehatia, M. u. a. s. E. Katchalski
Geiduscheck, E. P. u. I. Gray, Natrium-Desoxyribose-Nukleat, nichtwäßrige Lösungen. **R. 148,** 107
Gentile, A. L. u. W. Drost-Hansen, Mikrostruktur im Eis, Ursprung. **R. 149,** 143
Gergely, J., Actomyosin und Adenosintriphosphat, Wechselwirkg. zwischen —, Lichtstreuungsuntersuchungen. **R. 149,** 156
Gershfeld, N. L. u. a. s. U. P. Strauss
Ghosh, B. N., Poren, Bewertung des genauen ζ-Potentials. **R. 148,** 100
Ghosh, S. u. a. s. K. L. Yadava
Gibbs, C. F. u. a. s. S. E. Horne, jr.
Gierer, A. u. G. Schramm, Ribonukleinsäure aus Tabakmosaik-Virus, Infektivität. **R. 148,** 98
Giersberg, H. s. U. Böhmer
Gilbert, G. A. u. R. C. L. Jenkins, Komplexe Systeme, Grenzen bei Sedimentation und Elektrophorese. **R. 148,** 178
Gilbert, H., F. F. Miller, S. J. Averill u. a., Vinyliden cyanid, VII. Mischpolymerisation. **R. 149,** 162
Gillespie, T. u. E. K. Rideal, Tropfen, Zusammenfließen einer Öl-Wasser-Grenzfläche. **R. 148,** 100
Giri, K. V., Agar-Elektrophorese. **R. 149,** 166
Glines, A. u. a. s. D. S. Ballantine
Gmelin, Handbuch der Anorganischen Chemie. **B. 149,** 137
Goddard, E. D. u. G. C. Benson, Natriumdodecylsulfat, Mizellbildungswärme. **R. 149,** 55
Godin, C. u. T. S. Work, Proteine, Biosynthese. **R. 149,** 153
Gold, D. B. u. a. s. H. P. Gregor
Goldstein, M., Lichtzerstreuung, Einfluß der Anisotropie von sphärolithischen Kristallen. **R. 149,** 138,
Goliath, M. s. B. O. Lindgren
Goodman, A., R. M. Weil u. K. G. Stern, Zucker, C^{14} markierter —. **R. 148,** 112
Gordon, M. u. R.-J. Roe, Polyadditionen, Diffusion und Gelbildung. **R. 149,** 140
Gorini, L. u. L. Audrain, Serumalbumin, Denaturierungsgeschwindigkeit und Trypsinempfindlichkeit. **R. 148,** 109
Gosh, B. N. s. K. C. Sen
Goto, K., Kieselsäure, Einfluß des p_H-Wertes auf die Polymerisation. **R. 149,** 148
Gottschalk, A. u. G. L. Ada, Mucoproteine, Bestimmg. der Zuckerkomponente. **R. 148,** 118
— s. G. L. Ada
Grafflin, M. W. u. a. s. E. Ott
Graham, J. B. u. a. s. M. W. First
Grassie, N. u. E. Vance, Methacrylnitril, Polymerisation. **R. 148,** 185

Grassmann, W., R. Strobel, K. Hannig u. a., Insulin, Konstitution. **R. 149,** 57
Gray, I. s. E. P. Geiduscheck
Graydon, W. F. s. R. J. Stewart
Greber, G. s. H. Krässig
Green, A. A. u. W. D. McElroy, Feuerfliegen-Luziferase. **R. 148,** 106
Green, R. s. J. Lal
Greenberg, D. M. s. N. Alexander
— s. F. W. Sayre
Greene-Kelly, R., Montmorillonit-Komplexe. **R. 149,** 141
—, Montmorillonite, Quellung organophiler —. **R. 149,** 55
Greenfield, R. E. u. V. E. Price, Leber-Katalase. III. Isolierung der Katalase aus den Mitochondrium-Fraktionen. **R. 149,** 159
Gregor, H. P., D. B. Gold u. G. K. Hoeschele, Polyampholyt-Poly-N-Äthylenglycin, neues synthetisches —. **R. 148,** 184
—, M. J. Hamilton, R. J. Oza u. a., Methacrylsäureharze, Selektivitätskoeffizienten. **R. 148,** 121
— u. a. s. L. Lazare
—, M. J. Hamilton, J. Becher u. a., Ionenaustauscherharze, Titration, Kapazität und Quellung. **R. 149,** 162
Gregor, R. P., L. B. Luttinger u. E. M. Loebl, Metall-Polyelektrolyt-Komplexe. **R. 149,** 163
Griffiths, D. M. L. s. M. Davies
Gross, B. u. R. M. Fuoss, Visko-elastische Systeme, Leiterstrukturen. **R. 148,** 93
—, B. u. R. M. Fuoss, Ruß in polaren und nicht polaren Polymeren, elektrische Eigenschaften. **R. 149,** 161
Grossweiner, L. I., Ovalbumin, photo-angeregtes —, metastabile Zustände. **R. 149,** 155
Grubb, W. T. u. a. s. E. J. Lawton
Grubhofer, N., Ribonuklease mit Nukleinsäure, Wechselwirkung. **R. 149,** 59
Gruner, E., Keramische Gesellschaft v. 15.—17. Juni 1956. **T. 148,** 175
Gruntfest, I. J., Kunststoffe, Reißfestigkeit. **R. 149,** 170
Gunn s. R. H. Wössner
Gunther, R. L. s. G. T. O'Konski
Günther, F. u. F. Erdmann-Jesnitzer, Sylvin- und Steinsalz-Kristalle, Plastizität. **R. 148,** 95
Günther, K. s. W. Siemes
Gustavson, K. H., Chemie und Reaktionsverhalten des Kollagens. **B. 149,** 132
Gutfreund, H. u. J. M. Sturtevant, Chymotrypsin und p-Nitrophenylazetat, Mechanismus der Reaktion. **R. 149,** 157
Gutter, F. J. u. a. s. H. A. Sober
Guzmann, G. M., Polystyrolprobe, Molekulargewichtsverteilung. **R. 149,** 60

Haase, R., Thermodynamik der Mischphasen. **B. 149,** 137
Haase, Th., Hauptversammlg. Deutsch. Keram. Ges. **T. 148,** 175
—, Keramische Massen, Bildsamkeit plastischer —. **T. 148,** 175
— u. J. Lange, Keramische Formgebung, Packungsdichte. **R. 149,** 64
Hackermann, N. s. R. M. Hurd
Hafner, J. u. a. s. W. Köster
Hakim, A. A., Ribonuklease, elektrophoretische Inhomogenität. **R. 149,** 58
Halen, V., Email, Bestimmung der Porigkeit. **R. 148,** 189
Hamilton, M. J. u. a. s. H. P. Gregor
Hampel, G., Stärke, Quellungsgrad, das Altbackenwerden v. Brot. **T. 148,** 174
Hampton, J. W. F., Poliomyelitisvirus, Dissoziation. **R. 148,** 96
Hannig, K. u. a. s. W. Grassmann
Hanig, M. u. J. R. Shainoff, Lipoproteine des Serums, spezifisches Brechungsinkrement. **R. 148,** 106, 183
Hardung, V. u. a. s. A. Betticher
Harkort, H., Porzellanscherben. **R. 149,** 64
Harlen, F., W. Simpson, F. B. Waddington u. a., Polyäthylen, Charakterisierung von kurzkettigen Verzweigungen. **R. 148,** 116
Harrington, W. F., P. Johnson u. R. H. Ottewill, Rinderserumalbumin, Verhalten in saurer Lösung. **R. 148,** 110
—, P. Johnson u. R. H. Ottewill, Polarisationsgrad, Methode zur Messung. **R. 149,** 167
Harris, A. s. R. B. Loftfield
Harris, F. E., Polymerisate, Gleichgewichtsverteilung der Molekulargewichte in nichtzyklischen —. **R. 148,** 115
—, u. S. A. Rice, Ionenaustauscherharze, Modell. **R. 149,** 170
Harris, J. I., Trypsin und Chymotrypsin, Harnstoff. **R. 148,** 108
—, u. P. Roos, Melanophoren-stimulierendes Peptid. **R. 149,** 142
Hart, R. G., Tabak-Mosaik-Virus, Wärmedenaturierung. **R. 149,** 57
Hartley, B. S. s. V. Massey
— u. V. Massey, Chymotripsin, aktives Zentrum. **R. 149,** 157
Hartmann, A., Polyvinylchlorid, thermische Chlorwasserstoff-Abspaltung. **O. 149,** 67
—, Polyvinylchlorid, Wechselwirkung zwischen — und Weichmachern. **O. 148,** 30
Hastings, G. W., D. W. Ovenall u. F. W. Peaker, Aggregation sphärischer Partikel. **R. 149,** 147
— u. a. s. P. E. Allen
Harva, O., Natriumlaurat-Lösungen, Einfluß langkettiger Alkohole auf die Eigenschaften, Oberflächenspannung. **R. 148,** 181
— Natriumlaurat-Lösungen, Einfluß langkettiger Alkohole auf die Eigenschaften, kritische Mizellbildungskonzentration. **R. 148,** 182
Hasselbach, W., Actomyosin, Wechselwirkg. verschied. Nukleosidtriphosphate. **R. 149,** 56
Hauk, V. u. Ch. Hummel, Teilchengröße u. Gitterverzerrung aus Röntgeninterferenzen, Ermittlung. **R. 149,** 174
Hauptschein, M. u. J. M. Lesser, Olefine mit Äthylenoxyd, Mischpolymerisation. **R. 148,** 114
Haurowitz, F. u. J. Horowitz, γ-Glutamylpeptide, Kondensation von — mit Thiocyanat. **R. 149,** 155
Hauschild, G. s. W. Weltzien
Hauser, R. L., C. A. Walker u. F. L. Kilbourne, jr., Silicon-Elastomere, Quellung. **R. 149,** 171
Hayashi, K. u. a., Radikal-Polymerisation, Anwendg. der Molekular-Orbital-Theorie. **R. 149,** 139
Heermann-Agster, A., Färberei und textilchem. Untersuchungen. **B. 148,** 177
Heijboer, J., Polymethacrylate, molekulare Deutung sekundärer Dämpfungsmaxima. **O. 148,** 36
Heilbrunn, L. V., Dynamics of Living Protoplasm. **B. 148,** 177
Heilmann, J. u. a. s. J. Barollier
Heimann, W. s. A. Beythien
Hein, R. E., R. E. Cregg, T. J. Clark u. a., Elektrophorese-Zelle, zur Bestimmg. von markierten Proteinfraktionen. **R. 148,** 117
Heindze, H. s. M. v. Stackelberg

Helfferich, F., Ionenaustauscher. **T. 149,** 130
Heller, H. J. u. a. s. H. Gilbert
Heller, W. u. T. L. Pugh, Stabilisierung und Koagulation durch Polyelektrolyte. **R. 149,** 55
Henderson, C. M. u. a. s. P. D. Faurote
Henglein, A. u. a. s. G. Schmid
— u. M. Boysen, N-Poly-Radikale, makromolekulare stabile freie —. **R. 148,** 186
Henglein, P. A., u. K. Leicht, Pektin, gleichzeitige Gewinnung von Fasern. **R. 148,** 123
Heppel, L. A., P. L. Ortiz u. S. Ochoa, Polyribonukleotide mit 5′-Phospho-monoester-Endgruppen. **R. 149,** 159
Hermans, P. H., Polyamide. **R. 148,** 115
—, Polyamide, zyklisch, zwischenmolekulare Wasserstoffbindungen. **R. 148,** 115
Herold, W. s. W. Kern
Herr, E. B., J. B. Sumner u. D. W. Yesair, Kinetik der Aconitase-Inhibierung und Aktivierung. **R. 149,** 143
Herrmann, K., Quercetinglykoside der Zwiebel. **R. 148,** 97
Hersh, R. u. H. H. Schachman, Differential-Sedimentation. **R. 149,** 51
Hershenson, H. M., Ultraviolet and Visible Absorption of Spectra. **B. 149,** 137
Hertoghe, A. s. G. Smets
Herwig, H. U. s. E. Jenckel
Hess, W., Korrosionsprüfkammer, Kurzzeitprüfungen. **R. 149,** 175
Heymann, H. u. a. s. M. Fiesser
Heywang, W. u. a. s. H. Pfisterer
Hibi, T. u. S. Takahashi, Elektronenmikroskop, Objektivapertur, Astigmatismus u. Auflösungsvermögen. **R. 149,** 166
Higashimura, T. s. S. Okamura
Hildebrand, D. u. a. s. H. Zahn
Hill, T. L., Proteinmoleküle, Quellung. **R. 148,** 110
—, Proteinmoleküle, Ladungsverteilung. **R. 149,** 57
Hill, R. M. u. D. R. Briggs, β-Lactoglobulin, Wechselwirkg. zwischen n-Octylbenzol-p-Sulfonat. **R. 148,** 183
Hills, G. J., A. O. Jakubovic u. a., Polyelektrolyte, Bestimmg. der elektr. Leitfähigkeit. **R. 148,** 117
Hirata, Y. u. a. s. M. Fiesser
Hirs, C. H. W., Ribonuklease, Perameisensäure. **R. 148,** 182
—, S. Moore u. W. H. Stem, Ribonuklease, Peptide bei der Trypsinhydrolyse von perameisensäureoxydierter —. **R. 148,** 182
Hirsch, A. u. C. Cattaneo, Plasma-Fibrinogen, quantitative Bestimmung. **R. 148,** 119
— u. C. Cattaneo, Plasma-Fibrinogen-Bestimmungsmethoden. **R. 149,** 52
Hoeschele, G. K. u. a. s. H. P. Gregor
Hoeve, C. A. J., Triglyzeridöle, Einfluß intramolekularer Reaktionen, Molekulargewichtsverteilung. **R. 149,** 163
—, Triglyzeridöle, thermisch polymerisierte —, Molekulargewichtsverteilung. **R. 149,** 160
— u. D. A. Sutton, Öle, Chemie polymerisierter —. VI. Die Molekulargewichtsverteilg. thermisch polymerisierter Öle. **R. 149,** 176
Hofmann, F., Gießereisande, Einfluß der Körnung auf die Verdichtungsfähigkeit. **R. 149,** 174
Hofreiter, B. T. u. a. s. J. W. Sloan
Holland, V. F. u. a. s. O. D. Bonner
Holtzer, A. M. u. a. s. P. Doty
Hommes, F. A., J. Santema-Drinkwaard u. T. H. J. Huisman, Hämoglobine, Sulfhydrylgruppen. **R. 149,** 153
Honda, M. s. S. Furuya
Hooyman, G. J., Diffusion in Multikomponenten-Systemen. **R. 149,** 139
—, Sedimentation in paucidispersen Systemen, Thermodynamik. **R. 149,** 139
Hori, J. s. K. Aoki
Horne, R. W. s. R. H. Ottewill,
—, S. E. jr., J. P. Kiehl, J. J. Shipman u. a., Ameripol SN. **R. 149,** 172
Horowitz, J. s. F. Haurowitz
Hotta, H. u. T. Isemura, Dicarboxy- und Tricarboxyfettsäure, monomolekulare Filme. **R. 148,** 99
Hsiao, L., H. N. Dunning u. P. B. Lorenz, Seifen, polyoxyäthylierte nichtionische —, kritische Mizellbildungskonzentration. **R. 148,** 103
Huber, jr., H. E., P. J. Baker u. a., Waschmittel, kontinuierliches Verfahren zur Herstellung. **R. 148,** 126
Hübschke, H. s. M. v. Stackelberg
Hudson, P. B. s. M. London
Huff, K. s. F. H. Müller
Hughes, R. E. u. a. s. Ch. C. Price
Huisman, T. H. J. u. a. s. J. H. P. Jonxis
— s. H. K. Prins
—, u. a. s. F. A. Hommes
Hull, A. u. a. s. C. J. Brown
Human, J. P. E., Fasern, Herstellg. v. Fasern aus kleinen Mengen v. Proteinlösung. **R. 149,** 172
Hummel, Ch. s. V. Hauk
Humphrey, J. H. u. a. s. B. A. Askonas
Hunger, G. s. G. Jayme
Hurd, Ch. D. u. A. R. Winterberger, Methyl-Silikonsäure, Gele. **R. 148,** 104
Hurd, R. M. u. N. Hackermann, Elektrokinetische Potentiale. **R. 149,** 147
Husemann, E. u. R. Reß, Amylose, natürliche und synthetische, über Oxyäthylamylose. **R. 148,** 184

Iida, S. s. M. Nakagaki
Iler, R. K. u. R. C. Dalton, Hydratation kolloider Kieselsäurepartikel. **R. 149,** 147
Illingworth, J. W. u. W. F. Kilby, Reifengarn und -cord, Einfluß der Temperatur auf die mechanischen Eigenschaften. **R. 148,** 187
Ilschner-Gensch, Ch. u. K. E. Slevogt, Konduktometrische Maßanalyse, Einführung. **B. 148,** 91
Imahori, K., Pepsin-Molekül, Struktur des oberflächendenaturierten —. **R. 148,** 111
Imai, H. u. C. Chaki, Elektrodenprozesse, Einfluß von oberflächenaktiven Substanzen auf — bei der oszillographischen Polarographie. **R. 149,** 149
Immergut, E. A. u. B. G. Ranby, Zellulosefasern, heterogene Säurehydrolyse. **R. 149,** 172
Imperante, J. u. a. s. E. Sheppard
Ingram, V. M., DNP-Peptide, reduktive Spaltung. **R. 149,** 57
Inokuchi, K., Nylon-6, V. Mechanisches Verhalten und Strukturen, Oberflächenfilme. **R. 149,** 162
Insley, H. u. D. v. Fréchette, Keramik und Zemente, Mikroskopie der —. **B. 148,** 91
Isemura, T. s. H. Hotta
Ito, Y. s. M. Takebayashi
Ivković, V. u. V. Petronić, Laugen, Klärung der — die durch das Auslaugen der Antimonerze mittels Natriumsulfid erhalten werden. **R. 148,** 190
Iveković, H., T. Vrbaški u. D. Pavlović, Aluminiumhydroxyd, Viskositätsänderung der Aluminatlösungen. **R. 148,** 181

Jaenicke, W., Pigmente, Lichtstreuung und Aufhellungsvermögen. **R. 148,** 126
Jaffe, J., Oberflächenfilme, monomere — von Hochpolymeren. **R. 149,** 55

Jagendorf, A. T., Pyridin-Nukleotide, Oxydation und Reduktion von — durch gereinigte Chloroplasten. **R. 149,** 151
Jäger, R., Ordnungszustände der Materie, Rolle der —, spezifisch biologische Vorgänge. **W.K. 148,** 82
Jain, K. D. u. M. K. Jain, Aluminiumhydroxyd-Gel, Diskontinuitäten bei der Adsorption von polybasischen Säuren aus wäßriger Lösung. **R. 149,** 150
Jain, M. K. s. K. D. Jain
Jakubovic, A. O. u. a. s. G. J. Hills
James, T. W. s. B. H. Levedahl
Janjić, T. u. a. s. Gj. Stefanović
Jayme, G. u. G. Hunger, Zellulosefaserstrukturen, Verhornungserscheinungen. **R. 148,** 123
— u. H. Knolle, Zuckergemische, Papierchromatographie. **R. 148,** 116
Jenckel, E. u. H. U. Herwig, Schwingungsdämpfung und Einfriertemperatur an Mischpolymerisaten, Polymerisatgemische und Lösungen. **O. 148,** 57
Jenkins, A. D. u. a. s. C. H. Bamford
Jenkins, J. W., Seifen, Bestimmung mittels Ionen-Austauscherharzen. **R. 148,** 190
Jenkins, R. C. L. s. G. A. Gilbert
Jeppesen, M. A., Allyldiglykolkarbonat, Raman-Spektrum. **R. 148,** 113
Johansen, P. G. u. a. s. D. J. O'Connor
Johnson, C. E., Polyelektrolyte als Koagulantien. **R. 149,** 170
Johnsen, P. s. B. P. Brand
— u. a. s. W. F. Harrington
— u. W. E. F. Maismith, Arachin, Wirkung von Harnstoff und Guanidinhydrochlorid. **R. 149,** 154
Johnston, R. u. a. s. C. H. Bamford
Johnstone, R. F. s. H. F. Kraemer
Jonxis, J. H. P., T. H. J. Hiusman u. a., Hämoglobin, Aminosäuren-Zusammensetzg. **R. 148,** 107
Joshi, G. V. s. F. R. Bharucha
Josien, M. L., P. Pineau u. M. Paty, Pyrrol, Bildung von Polymeren, in nichtpolaren Lösungsmitteln. **R. 149,** 165
Joule, P. V. u. a. s. C. J. Brown
Jovanović, S. Lj. u. V. J. Vajgand, Blei, elektroanalytische Schnellbestimmung. **R. 148,** 186
Käckell, M.-Y., Enzephalomyokarditis-Virus, chromatographische Reinigung. **R. 149,** 169
Kaesberg, P. u. a. s. R. V. Rice
Kahlweit, M., Ionenaustauschermembrane zur Messung von Aktivitätskoeffizienten starker Elektrolyte. **R. 148,** 122
Kaho, H., Pflanzenplasma antagonistische Wirkg. v. Mono- und Disacchariden. **R. 148,** 180
Kaichi, S., Suspensionspolymerisation kleiner Tröpfchen. **R. 148,** 113
Kainer, F., Polyvinylalkohol in der Textilindustrie. **R. 148,** 124
Kainz, G. u. F. Schöller, Aminostickstoff, synthetische Polypeptide, Bestimmung. **R. 149,** 60
Kaiser, R., Polyäthylen, UR-Spektrum. **O. 148,** 168
—, Polyäthylen-Folien, gedehnte und getemperte, Orientierung. **O. 149,** 84
Kalpakdjijan, M. s. P. Berkeš-Tomašević
Kanig, G. u. A. M. D'Ans, Membranfilter, elektronenmikroskop. Untersuchg. **O. 149,** 1
Kanngiesser, W., Proteide grüner Blätter. **R. 149,** 52
Karalis, S. u. a. s. Th. Skulikidis
Karchmer, J. H. s. S. R. Bethea
Karlson, R. H. s. E. R. Blout
Kassell, B. u. M. Laskowski, Trypsin-Inhibitoren. **R. 148,** 97
Kast, W., Feinstruktur-Untersuchungen an künstlichen Zellulosefasern. **B. 149,** 137
Kästner, S. u. K. Altenburg, Abbau v. Kettenmolekülen, Theorie. **O. 148,** 150
Katchalski, E., M. Gehatia u. M. Sela, Polymere, Gewichtsverteilung linearer und vielkettiger —. **R. 148,** 113
— u. a. s. Y. Levin
Katsurai, T. u. A. Kitahara, Hydrothermale Vorgänge. **O. 148,** 155
Katz, J. J. s. R. H. Mayburg
Kawai, T., Polymere, der 3. Virial-Koeffizient in Lösungen. **R. 148,** 93
Käufer, H. u. G. Scheibe, Farbstoff-Film. **R. 149,** 53
Ke, B., Diphosphopyridin-Nukleotid, Untersuchung. **R. 149,** 143
Keane, J. J., F. H. Norris u. R. S. Stein, Polyäthylenfilme, Lichtstreuung von orientierten —. **R. 148,** 184
— u. R. S. Stein, Filme von Polymeren, Lichtstreuung. **R. 149,** 162
Keech, M. K. u. a. s. R. Reed
Kehren, M. u. M. Rösch, Polyäthylenoxydderivate, Feinstruktur. **R. 148,** 103
Keller, A. s. I. Sandeman
Keller, C. s. K. Lang
Keller, P. J., C. Lowry u. J. F. Taylor, Kristallisierte Enzyme, Molekulargewichte. **R. 148,** 111
Kendall, F. H. u. J. Mann, Ozon, Reaktion, Kautschuk. **R. 149,** 63
Kendrew, J. C. s. M. M. Bluhm
Kerker, M. s. A. Chou
Kern, R. J., Phasentrennung in Systemen: Polymer-Polymer-Lösungsmittel. **R. 149,** 139
Kern, W., Makromolekulare Chemie. **R. 148,** 91
—, W. Herold u. B. Scherhag, Polyvinylsulfonsäure als Katalysator. **R. 148,** 114
—, R. Munk, A. Sabel u. a., Polyester, alkoholische Endgruppen. **R. 148,** 114
—, R. Munk u. K. H. Schmidt, Polyester, lineare —, Carboxylendgruppen. **R. 148,** 114
— u. a. s. R. C. Schulz
Khaladji, J. s. G. Champetier
Kiehl, J. P. u. a. s. S. E. Horne jr.
Kiessig, H., Langperioden-Interferenzen, Hochpolymere. **T. 149,** 131
Kiesskalt, S., Feinzerkleinerung. **R. 149,** 176
Kikuchi, R., Seifenschäume, zweidimensionale. **R. 148,** 102
Kilbourne, jr., F. L. s. R. L. Hauser
Kilby, W. F. s. J. W. Illingworth
Kimmel, J. R., E. O. P. Thompson u. E. L. Smith, Papain, Cysteinsäure und Cysteinsäure-Peptide **R. 148,** 112
Kinney, C. R. u. K. K. Ockert, Kohlen, bituminöse, Salpetersäure-Oxydation. **R. 148,** 125
Kisch, Br., Herz, elektronenmikroskop. Untersuchung. **R. 148,** 97
Kitahara, A., Mizellbildung, Einfluß der Temperatur. **R. 148,** 103
— s. T. Katsurai
Kitchener, J. A. u. a. s. J. O'M. Bockris
— u. a. s. G. J. Hills
Klages, G., Mikrowellenphysik, Einführung. **B. 148,** 91
Klare, H., Technologie und Chemie der synthetischen Fasern aus Polyamiden. **B. 149,** 137
Klasse, F., Hauptversammlg. Deutsch. Keram. Gesellsch. **T. 148,** 175
—, Keramische Werkstoffe, Wärmeleitfähigkeit. **T. 148,** 175
Kleber, W., Kristallographie, Einführung. **B. 148,** 177
Kleinert, T. N., V. Moessmer u. W. Wineor, Kunstfaser-Zellstoffe, Fraktionierungen laugenlöslicher Anteile. **R. 148,** 123

Klemm, W., Anorganische Chemie. **B. 149,** 138
Kline, D. E. s. J. A. Sauer
Klug, A. s. R. E. Franklin
Kneller, E. s. E. Biedermann
Knobloch, A. u. a. s. C. Vendrely
— u. R. Vendrely, Nukleoproteine durch eine analytische Methode, Ermittlung der Natur. **R. 149,** 167
Knolle, H. s. G. Jayme
Koch, G. u. W. Weidel, Coli-Membran. **R. 149,** 52
Koehle, H., Chemielaborant, ABC des —. **B. 148,** 87
Koenig, F. O. s. R. J. Bearman
Koglin, W., Chemie, kurzes Handbuch. **B. 148,** 85
Kohler, K., Polykristalline Preßkörper, Dilatation und Kontraktion — unter dem Einfluß von Wärme. **R. 149,** 175
Köhler, W., Kohlenstoffstahl, Korrosions- und Hitzebeständigkeit. **R. 148,** 125
Kohlrausch, F., Praktische Physik. **B. 148,** 177
Kok, B., Photosynthese, Inhibierung. **R. 149,** 139
Končar-Djurdjevic, S. u. R. V. Planojević, Adsorbierte Farbstoffe, Abhängigkeit der Farbe des Adsorbens. **R. 148,** 180
König, H. s. K. H. Olbricht
Konigsberg, W. H. u. a. s. A. Stracher
Konopicky, K., Korngrößenverteilung — Porengrößenverteilung. **T. 148,** 175
—, Hauptversammlg. Deutsch. Keram. Ges. **T. 148,** 175
— u. W. Lohre, Feuerfeste Erzeugnisse, Porengrößenverteilung. **R. 149,** 174
Korn, E. D. u. A. N. Payza, Heparin, enzymatischer Abbau. **R. 149,** 155
Kostelac, R. s. K. Weber
Köster, W., L. Bangert u. J. Hafner, Gold, rekristallisiert. **R. 149,** 175
Kraemer, H. F. u. R. F. Johnstone, Aerosol-Partikel, Anreicherung, Gegenwart elektrostatischer Felder. **R. 148,** 102
Kramer, E. u. V. Freise, Kationenaustauscherteilchen, elektrophoretische Untersuchungen. **R. 148,** 100
Kranjc, K., Röntgen-Kleinwinkelstreuung, Einfluß der Packungsdichte. **R. 148,** 102
Krässig, H., Diamine, aliphatische, Umsetzungsprodukte von — mit Formaldehyd. **R. 148,** 179
— u. G. Greber, Diamine, aliphatische, Umsetzungen aromatischer Ätherdialdehyde. **R. 148,** 179
— u. G. Greber, Diamine, aliphatische, Umsetzungen v. Terephthalaldehyd. **R. 148,** 179
— u. a. s. H. Staudinger
Kratky, O., Seiden-Fibroin, Röntgen-Analyse. **R. 149,** 153
— u. G. Porod, Kleinwinkelstreuung der Zellulose. **R. 148,** 117
— u. G. Porod, Röntgenwinkelstreuung, interpartikuläre Interferenzeffekte. **R. 148,** 94
—, E. Schauenstein, A. Sekora u. a., Seiden-Gele, röntgenographische und ultraviolett-spektrographische Untersuchungen. **R. 148,** 109
Krause, R., Schmierfette, Rheologische Untersuchungen. **R. 148,** 125
Krebs, E. G. u. a. s. S. Chaykin
— u. a. s. J. O. Meinhart
Krigbaum, W. R., Polymere Moleküle, Konfiguration. **R. 149,** 60
— s. D. K. Carpenter
— u. a. s. S. Newman
Krimm, S. u. R. Schor, Feder-Keratin, Struktur. **R. 149,** 155
Krishnamurthy, V. N., Windpocken, Papierelektrophorese-Studien. **R. 148,** 97
Kroepelin, H. u. H. J. Neumann, Grenzflächeneruptionen. **R. 149,** 146
Kronman, M. J., M. D. Stern u. S. N. Timasheff, Rinderserumalbumin im sauren Gebiet, Aggregation. **R. 149,** 152
Krum, F., Physik der Hochpolymeren, Kunststoffe und Kautschuk. **T. 149,** 129
Krzikalla, R., Elementar-Analyse, Rechentafeln zur chemischen —. **B. 148,** 89
— u. a. s. H. Zahn
Kuhn, W., Gestalt großer Moleküle. **B. 149,** 48
— u. H. Majer, Gefrierpunktserniedrigung, normale und anomale. **R. 149,** 50
Kumar, R. s. A. K. Bhattacharya
Kunin, R. u. a. s. A. G. Winger
— s. S. Fisher
Kupke, D. W. s. P. Flodin
Kuprianoff, J., Getreide und Getreideprodukte, Anwendg. ionisierender Strahlen. **T. 148,** 174
Kuroiwa, T., Polymerlösungen, Nichtnewtonsche Viskosität, Apparat zur Bestimmg. der Schubabhängigkeit der Viskosität. **R. 148,** 184
Küster, E., Zellforschung. **B. 149,** 138
Kwan, T., Heterogene Katalyse, Geschwindigkeits-Potenzgesetz. **R. 149,** 147

Lacton, E. J. u. a. s. A. A. Miller
Laidler, K. J. u. M. L. Barnard, Enzymreaktionen, p_H-Einfluß auf die Geschwindigkeit. Teil 4. Die Hydrolyse von Methylhydrozimtat. **R. 149,** 151
Lal, J. u. R. Green, Methacrylsäureester-Alkylpolymethacrylate, Grenzviskositäten und Polymerisationsgeschwindigkeiten. **R. 149,** 160
Landel, R. F. u. J. D. Ferry, Zellulosetributyrat-Dimethylphthalat, dynamisch-mechanische Eigenschaften. **R. 148,** 105
— s. J. D. Ferry
Lang, K. u. C. Keller, Cyclophorasesystem, Einwirkung. **R. 148,** 96
Lange, B., Kolorimetrische Analyse. **B. 149,** 50
Lange, J. s. Th. Haase
Lange, K., Alkohol-Dehydrogenase, Aminosäurezusammensetzung. **R. 149,** 57
Langemann, H., Dispersoide, spezifische Oberfläche. **R. 149,** 146
Langenbeck, W., Lehrbuch der organischen Chemie. **B. 149,** 134
Langhammer, G. s. S. Markert
— u. M. Richter, Grenzviskositätszahl. **R. 148,** 93
Lapp, H., Proteine, Wechselwirkungseigenschaften. **R. 149,** 158
Laskowski, M. s. B. Kassell
Lathe, G. H. u. C. R. Ruthoen, Trennung von Substanzen durch die Verwendung v. Stärkesäulen. **R. 148,** 118
Latner, A. L., R. J. Merrills u. L. Raine, Mucoprotein mit starkwirkendem Intrinsic-Faktor. **R. 149,** 152
Lauer, K. u. L. Stark, Alkali-Zellulose, Strukturänderung. **R. 149,** 153
Lauer, W. u. a. s. H. Zahn
Lauffer, M. A., D. Trkula u. A. Buzzell, Tabakmosaik-Virus, Inaktivierung, Röntgenstrahlen. **R. 148,** 111
Lautsch, W. s. W. Broser
Laville, G. s. R. Cerf
Lawton, E. J., W. T. Grubb u. J. S. Balwit, Festkörperpolymerisation. **R. 149,** 50
Lazare, L., B. S. Sundheim u. H. P. Gregor, Polyelektrolyte, Modell. **R. 148,** 112
Le Bras, J., Kautschuk, Wissenschaft und Technologie. **B. 149,** 138
Lechner, F., Keramische Öfen, ölgefeuert. **T. 148,** 175
Lee, G. R. s. S. Blackburn

Leenertz, L. O., J. F. Pietz u. J. Elliot, Schmutzentfernung durch Geschirrwaschmittel. **R. 148,** 189
Leeuwerik, J., Bruchvorgang in sphärolitischen Hochpolymeren, Auslösung. **W.K. 149,** 123
Lehmann, E. u. U. Nieschalk, Gemüsepektine, Kennzeichnung. **R. 149,** 173
Lehnert, L. H. u. a. s. O. W. Flörke
Leib, O., Permanent-Viskosimeter nach Leib. **R. 148,** 120
Leicht, K. s. P. A. Henglein
Lelong, A. L. M. s. H. V. Tartar
Lenormant, H., Proteine der Seidendrüsen, Infrarot-Spektren und Struktur. **R. 149,** 151
Lenormant, R. u. C. de Loze, Desoxyribonukleinsäure, Einflüsse von Hydratation und p_H-Änderung auf das Ultrarot-Spektrum. **R. 148,** 182
Lenz, F., Kugelschnitte, Größenverteilung. **R. 149,** 145
Lesser, J. M. s. M. Hauptschein
Levedahl, B. H. u. T. W. James, Adenosin-Triphosphat, Konstitution. **R. 149,** 158
— u. R. Perlmutter, Serumalbumin, Bindung des Testosteron. **R. 148,** 99
Levin, Y., A. Berger u. E. Katchalski, Lysinpeptide, Hydrolyse und Transpeptidation. **R. 149,** 141
Lewis, B., Papierelektrophorese, Elutionsapparatur. **R. 149,** 167
Li, T., R. J. Volungis u. R. S. Stein, Polyäthylen-Kristallite, a-Achsenorientierung. **R. 149,** 60
Liebscher, I., Keramik, Technologie. **B. 149,** 138
Light, A. u. M. V. Simpson, Insulin, Biosynthese. **R. 149,** 59
Lindgren, B. O. u. M. Goliath, — Cellulose, Säureabbau. **R. 149,** 172
Lindner, J., Gewebsschnitte, Analyse. **R. 148,** 180
Linser, H., Vitalchemie, Grundlagen der allgemeinen —. Bd. I. Physikalische Grundlagen. Bd. II. Physikalisch-chemische Grundlagen. **B. 149,** 136
Livingston, P. I., Poly-alpha, beta, beta-Trifluorostyrol. **R. 149,** 164
Livingston, F. L. s. O. D. Bonner
Locker, R. H., Myosin, Dissoziation von — durch Hitzekoagulation. **R. 149,** 153
Lockhart, L. B. u. a. s. F. Y. Cunningham
Loebl, E. M. u. a. s. R. P. Gregor
Loftfield, R. B. u. A. Harris, Protein-Synthese, Beteiligung freier Aminosäuren. **R. 148,** 97, 182
Lohre, W. s. K. Konopicky
Lommatsch, A., Zement, Untersuchung mit der Differentialthermoanalyse. **R. 148,** 189
London, M. u. P. B. Hudson, Uricase, Reinigung und Eigenschaften. **R. 149,** 154
Longley, R. W. u. a. s. N. V. Carroli
Lontie, R. u. G. Beckers, Sulfhydrylgruppen in Proteinen, Reaktionsvermögen. **R. 149,** 59, 155
Lorenz, P. B. u. a. s. L. Hsiao
Lovell, C. M. s. F. P. Redeny
Low, B. W., F. M. Richards u. J. E. Berger. Proteinkristalle, Untersuchungen. **R. 149,** 58
Lowry, C. u. a. s. P. J. Keller
— s. J. F. Taylor
de Loze, C. s. R. Lenormant
Lucas, R. T. s. V. A. Wente
Luck, J. M. s. G. L. Nordby
Lundberg, J. L. s. B. H. Zimm
Lüscher, E., Emissionsspektren, Grundlagen für die direkte Auswertung. **B. 149,** 138
Luttinger, L. u. H. G. Cassidy, Elektronenaustausch-Polymere. **R. 149,** 163
Luttinger, L. B. u. a. s. R. P. Gregor
Lykow, A. W., Trocknung, experimentelle und theoretische Grundlagen. **B. 149,** 50
MacDonnell, L. R. u. a. s. R. E. Feeney
MacEwan, D. M. C., Streuung lamellarer Systeme, Fourier-Transformations-Methoden. **O. 149,** 96
Mackenzie, J. D. s. J. O'M. Bockris
Maclay, W. N., Emulgatore, Löslichkeit nichtionisierter —. **R. 149,** 149
Magarvey, R. H. u. B. W. Taylor, Tropfen, Zerplatzen. **R. 148,** 92
Magat, M., Polymerisation im Fällungsmittel. **R. 149,** 51
— s. J. Durup
Magun, S. s. R. Bass
Maillard, J. u. a. s. A. Betticher
Maismith, W. E. F. s. P. Johnson
Majer, H. s. W. Kuhn
Malcolm, B. R. s. A. Elliott
Malmström, B. G. u. L. E. Westlund, Enolase, Wechselwirkg. aktivierend. Metall-Ionen. **R. 148,** 108
Maltha, P. u. L. Damen, Polyesterharze, Polymerisationsgeschwindigkeiten von Mischungen. **R. 149,** 170
Mandelkern, L., F. A. Quinn jr. u. D. E. Roberts, Hochpolymere, Thermodynamik der Kristallisation. **R. 149,** 154
— u. a. s. G. M. Martin
Mank, K. u. a. s. W. Schäfer
Manley, D. R. u. K. H. Stern, Liesegangsche Ringe, Glaspulver. **R. 148,** 104
Mann, J. s. F. H. Kendall
— u. H. J. Marrinan, Zellulose mit schwerem Wasser, Umsetzung, I. Qualitative Untersuchung mittels Infrarotspektroskopie, II. Messung der absoluten Akzessibilität und Kristallinität, III. Quantitative Untersuchung mittels Infrarotspektroskopie. **R. 148,** 184
Mares, T. u. a. s. M. L. Nelson
Maricić, S. u. M. Vidan, Aluminiumhydroxyd, Kinetik der Bildg. **R. 148,** 181
Markert, S. u. G. Langhammer, Atmosphärische Vorgänge, Einfluß auf die Schutzkolloidreaktion von Agarsolen mit Kongorubin. **O. 149,** 119
Markham, R., Polynukleotide, chemische Struktur. **R. 148,** 108
Markowitz, M. M. s. R. K. Osterheld
Marmasse, C., Makromolekulare Polyelektrolyte, Elemente der thermodynamischen Theorie. **R. 149,** 139
Maron, S. H. u. R. J. Belner, Gummilatex, Fließverhalten von synthetischem —. **R. 148,** 122
—, E. G. Bobalek u. Shiu-Ming Fok, Aktivkohlen, Bestimmung der Oberfläche. **R. 148,** 99
— u. A. E. Pierce, Fließtheorie von Free und Eyring. **R. 148,** 102
Marrinan, H. J. s. J. Mann
Marsaudon, A. s. J. Chedin
Marschalkó, B. s. J. Barna
Martin, G. M., S. S. Rogers u. L. Mandelkern, Polymere, Volumen-Temperatur-Beziehungen bei amorphen —. **R. 149,** 139
Martin, R. A. u. E. Pascu, Zellulose-Studien, Geschwindigkeit des Abbaus. **R. 148,** 187
—, u. E. Pascu, Zellulose-Studien, Geschwindigkeit des Abbaus. **R. 148,** 187
Marvel, C. u. a., Trialkyl-Aconitat mit Butadien und einigen Vinyl-Monomeren, Copolymerisation. **R. 149,** 164
Massey, V. u. B. S. Hartley, Chymotrypsin, II. Reaktion mit Fluorodinitrobenzol. **R. 149,** 159
— s. B. S. Hartley
Matheka, H. D. u. O. Armbruster, Viruspräparation, Anwendg. v. Ionenaustauschern. 1. Mitt. Der Einfluß der Austauschereigenschaften. **R. 148,** 98

Matheka u. O. Armbruster, Viruspräparation, Anwendg. v. Ionenaustauschern. 2. Mitt. Fraktionierung v. Influenza-Virus. **R. 148,** 98
Mathews, M. B., Natrium-Chondroitin-Sulfat, Molekulargewicht. **R. 148,** 111
Maurer, E. W. u. a. s. A. J. Stirton
Maurer, J. J. s. Ch. F. Ferraro
Maxwell, B., Polymethylmethacrylat, dynamisch-mechanische Eigenschaften. **R. 149,** 164
Mayburg, R. H. u. J. J. Katz, Protein-Denaturierung in schwerem Wasser. **R. 148,** 108
Mayer, H., Physik dünner Schichten. **B. 148,** 85
McDevit, W. F. s. B. B. Burnett
McDonald, H. J. s. W. J. Bermes
McElroy, W. D. s. A. A. Green
McFarlane, R. B. u. a. s. J. M. Mitchell
McFarland, R. H. u. a. s. R. Hein
McIntyre, A. D. s. P. J. Flory
— u. a. s. S. J. Price
McLaren, u. E. F. Estermann, Enzyme und Proteine, Adsorption, auf Kaolinit. **R. 148,** 108
Megson, N. J. L., Epoxydharze. **R. 149,** 62
Mehrothra, K. N. s. A. N. Bosen
Meienhöfer, J. s. H. Zahn
Meier, G., Textilveredlung, Jahrbuch. **B. 148,** 90
Meier, R. u. J. Fletschinger, Heißchromatographie. **R. 148,** 186
Meinhart, J. O. u. a. s. S. Chaykin
—, S. Chaykin u. E. G. Krebs, Diphosphopyridin-Nukleotidderivat, enzymatische Umwandlung eines reduzierten —. **R. 149,** 154
Mellies, R. L. u. a. s. J. W. Sloan
Melville, H. W. u. a. s. P. E. Allen
Menčik, Z., Viskosimetrie, Nomenklatur. **R. 149,** 140
Mentojiannis, P. u. a. s. Th. Skulikidis
Meredith, R., Textilfasern, mechanische Eigenschaften. **B. 148,** 89
Merriam, jr., C. N. s. H. C. Thomas
Merrills, R. J. u. a. s. A. L. Latner
Mesrobian, R. B. u. a. s. D. S. Ballantine
— s. R. Zand
Metz, D. J. u. a. s. D. S. Ballantine
Metzendorf, J. u. a. s. M. Zief
Meves, H. u. H. Netter, Nervenmembrane, Durchlässigkeit der — für Wasserstoffionen. **R. 148,** 97
Meyer-Arendt, J., Trockensubstanz in mikroskopischen Partikeln, neue Methode zur Bestimmung. **R. 149,** 167
Meyerhans, K., Metall-Verbindungen aus Kunstharzen. **R. 149,** 175
Meyer-Hartwig, E., Reaktions-Sintern. **R. 148,** 124
Meyerhoff, G., Osmometer, schnell messende. **R. 149,** 61
Michael, G. s. K. Schmalfuss
Mićić, J., Silikagel, für aromatische Kohlenwasserstoffverbindungen, Adsorptionskapazität. **R. 148,** 180
Milićević, B. T., Suspension, Schwebefähigkeit. **R. 148,** 181
Mill, G. S. s. W. O. Milligan
Miller, A. A., E. J. Lavton u. J. S. Balwit, Strahlungschemie von KW-Stoff-Polymeren. **R. 149,** 56
Miller, F. F. u. a. s. H. Gilbert
Miller, J. C. u. a. s. R. R. Myers
Miller, R. G. J. u. H. A. Willis, Polymere, amorpher Anteil. **R. 149,** 50
Miller, R. C. u. a. s. G. C. Claver, jr.
Miller, R. L. u. a. s. E. J. Slowinski, jr.
Milligan, W. O. u. G. S. Mill, Kolloide und Grenzflächen-Verhalten. **R. 149,** 138
Mindemann, R. s. E. Waldschmidt-Leitz
Miro, P. u. a. s. H. Zahn
Mitchell, J. M., W. E. Embree u. R. B. McFarlane, Polymere, Abbau von Öl-gestreckten —. **R. 149,** 169
Mitra, S. S. u. D. N. Chakravarty, Oberflächenspannung, Temperaturvariation als Problem des freien Volumens. **R. 149,** 146
Miyamoto, S. u. a. s. T. Sasaki
Moessmer, V. u. a. s. T. N. Kleinert
Möllenstedt, G. u. a. s. W. Dietrich
Molyneux, P. u. a. s. P. E. Allen
Monty, K. J., M. Morrison u. a., Proteine, Elektrophorese, Filterpapier. **R. 149,** 168
Moore, C., G. u. W. F. Watson, Kautschuk-Vulkanisate, Bestimmg. des Vernetzungsgrades. **R. 148,** 122
—, J. E. u. W. H. Ward, Wollkeratin, Vernetzung von Rinderblutplasmaalbumin und —. **R. 149,** 172
Moore, L. D., Polyäthylenlösungen in 1-Chloronaphthalin, Lichtstreuung. **R. 148,** 112
Moore, S. u. a. s. C. H. W. Hirs
Moraglio, G. u. a. s. F. Danusso
Morawetz, H. s. S. Y. Chang
Moretti, J. u. a. s. R. I. Cheftel
Morinaga, Y. u. a. s. T. Sasaki
Morita, H., Bakterien-Dextrane, thermische Differentialanalyse. **R. 149,** 154
Morrison, M. u. a. s. K. J. Monty
Morton, M., J. A. Cala u. M. W. Altier, Chloropren, Emulsionspolymerisation, I. Mechanismus. **R. 149,** 63
— u. I. Piirma, Chloropren, II. Molekulargewichte. **R. 149,** 63
Mostetzky, H. s. A. Dietzel
Mukerjee, L. N. u. S. N. Srivastava, Emulgatore, fein zerteilte Festkörper, basische Metallsalze. **O. 149,** 35
Müller, F. H. s. A. Engelter
— u. K. Huff, Relaxationsspektrum, Beeinflussung des dielektrischen —, Molekülorientierung. **W.K. 148,** 83
Mullins, L., Vulkanisate, I. **R. 148,** 122
Munk, R. u. a. s. W. Kern
Murakami, H., Alanin, molekulare Größen der Polypeptide. **R. 148,** 113
Murphy, C. M. u. a. s. P. D. Faurote
Mussa, C. I. V., Polyäthylen, langkettige Verzweigung und Molekulargewichte. **R. 149,** 59
Mussgay, M. u. a. s. W. Schäfer
Myers, G. E. u. G. E. Boyd, Kationenaustausch-Selektivitäten, thermodynamische Berechnung. **R. 149,** 62
Myers, R. R., J. C. Miller u. A. C. Zettlemoyer, Dispersionen, viskosimetrische Analyse. **R. 149,** 168
Mysels, K. J., Assoziationskolloidelektrolyte, Ladungseffekte bei der Lichtstreuung. **R. 148,** 103

Nabar, G. M. s. E. H. Daruwalla
Nachod, F. C., Ion Exchange Technology. **B. 148,** 177
Najjar, V. A. u. J. Fisher, Antikörper/Antigen-Reaktion. **R. 148,** 98, **149,** 53
Nakagaki, M., Färbe-Prozeß, I. Theorie des Färbegleichgewichtes. **R. 148,** 125
— u. S. Iida, Oberflächenaktive Moleküle an Grenzflächen. **R. 148,** 100
— u. A. Shimazaki, Polyvinylalkohollösungen, Strukturviskosität. **R. 148,** 113
Nakagawa, T. u. M. Seno, Polymerisierte Öle, Fließverhalten. **R. 149,** 176
Nakumura, M. u. S. M. Skinner, Polyäthylen, Kompressibilitätsverhalten. **R. 148,** 120
Nankanishi, K., N. Takahashi u. F. Egami, Charoninschwefelsäure, Chondroitinschwefelsäure, Infrarotspektren. **R. 149,** 156
Nassenstein, H. s. K. Sigwart
Natta, G., Isotaktische Polymere, stereospezifische Katalysen. **R. 149,** 56
— Isotaktische Polymere. **T. 149,** 129

Neale, S. M. u. G. R. Williamson, Zellulose-Wasser-Salz, System. **R. 149,** 58
Nelson, M. L., L. Segal, T. Mares u. a., Baumwollzellulose, Methanolyse und Hydrolyse. **R. 148,** 187
Nemphos, S. P. s. H. C. Beachell
Netter, H. s. H. Meves
Neumann, H. J. s. H. Kroepelin
Neumann, K., Gefriertrocknung, Grundriß. **B. 148,** 91
Newman, M. S., Organic Chemistry, Steric Effects. **B. 149,** 138
Newman,, S., W. R. Krigbaum u. D. K. Carpenter, Zellulosenitrat, reversible Assoziation von — in Äthanol. **R. 148,** 105
Newton, E. B. u. a. s. S. E. Horne, jr.
Nicol, T. s. R. S. Snell
Nielsen, A. E., Elektrolytfällung, Kinetik. **R. 148,** 102
Nishijima u. G. Oster, Polymerlösungen, Diffusion in konzentrierten —. **R. 148,** 92
Nieschalk, U. s. E. Lehmann
Nisselbaum, J. S. s. P. Bernfeld
Nitta, I. u. a. s. H. Tadokoro
Nixon, H. L., Elektronen-Mikroskopie. **R. 149,** 167
Nordby, G. L. u. J. M. Luck, Serum-Albumin, Wechselwirkungen von Perfluoro-Oktansäure. **R. 148,** 106
Norris, F. H. u. a. s. J. J. Keane

Oberst, H. s. G. W. Becker
Ochoa, S. u. a. s. L. A. Heppel
Ockert, K. K. s. C. R. Kinney
O'Connor, D. J., P. G. Johansen u. A. S. Buchanan, Korund, elektrokinetische Eigenschaften und Oberflächenreaktionen. **R. 148,** 101
— u. J. V. Sanders, Monomolekulare Schichten, hydrophobe. **R. 148,** 180
Oertel, G. W., Papierchromatographie, Kleinkammer. **R. 149,** 166
Ogston, A. G., Ultrazentrifuge, Untersuchungen. **R. 149,** 53
Okamura, S. u. T. Higashimura, Styrol-Zinnchlorid-Benzol, kationische Polymerisation. **R. 149,** 164
Okawa, K., Serin-Peptide, Untersuchung. **R. 149,** 142
O'Konski, C. T. u. R. L. Gunther, Elektrisch polarisierte Tröpfchen, Bestätigung der Gleichung der freien Energie. **R. 148,** 101
Okuyama, H., Oberflächenaktive Stoffe, Diffusion v. Kohlenwasserstoffen, Alkoholen u. Estern. **R. 148,** 103
Olbricht, K. H. u. H. König, Dünne Schichten, Debye-Scherrer-Diagramme. **R. 149,** 146
Olphen, H. van, H. van Olphen's Arbeit, Antwort auf E. A. Hauser's Kritik. **O. 149,** 47
Onyon, P. F., Acrylnitril, Polymerisation, Dimethylformamid. **R. 148,** 113
Ord, M. G. u. L. A. Stocken, Nucleinsäurestoffwechsel, Wirkung der Röntgen- und Gammastrahlung. **R. 149,** 144
O'Rear, J. G. u. a. s. P. D. Faurote
Ortiz, P. L. u. a. s. L. A. Heppel
Osgan, M. u. a. s. Ch. C. Price
Oster, G. s. Nishijima
— u. A. W. Pollister, Physikalische Methoden in der Biologie. **B. 149,** 131
Osterheld, R. K. u. M. M. Markowitz, Alkalimetall-Hydrogen-Phosphate, Kondensationsreaktionen. **R. 149,** 166
Ott, E., H. M. Spurlin u. M. W. Grafflin, Zellulose und Zellulosederivate. **B. 148,** 177
Ottewill, R. H. s. A. V. Few
— u. a. s. W. F. Harrington
— u. R. W. Horne, Silber- und Silberjodid-Sole, elektronenmikroskopische Untersuchungen. **W. K. 149,** 122
Ovenall, D. W. u. a. s. G. W. Hastings
Oza, R. J. u. a. s. H. P. Gregor

Packter, A., Liesegang-Phänomen, Zusatz von Stabilisierungsmitteln. **R. 148,** 104
—, Liesegang-Phänomen, Struktur des Gel-Mediums. **R. 148,** 104
—, Ton-Wasser-Systeme, Rheologie. **O. 149,** 10
Palit, S. R., Eötvös-Konstante, thermodynamische Interpretation. **R. 149,** 58
Palme, R., Sintermetalle in der Elektrotechnik. **R. 149,** 175
Pain, R. H. u. a. s. K. V. Shooter
Pande, J. B. u. a. s. C. S. Ramakrishnan
Pascu, E. s. R. A. Martin
Patani, M. J. s. A. K. M. Trivedi
Pattison, J. P. u. a. s. S. J. Price
Paty, M. u. a. s. M. L. Josien
Pavlović, D. u. a. s. H. Iveković
Payza, A. N. s. E. D. Korn
Peace, J. B. s. G. A. H. Elton
Peacocke, A. R. u. J. N. H. Skerrett, Nukleinsäure, Wechselwirkung der Aminoacridine. **R. 148,** 111
— u. a. s. P. Fleming
Peaker, F. W. u. a. s. G. W. Hastings
Perlmutter, R. s. B. H. Levedahl
Person, H. S. A., Doppel-Helices, Demonstrationsmodell. **R. 149,** 143
Peterlin, A., Eigen-Viskosität, Gradientenabhängigkeit. **R. 149,** 51
—, Lichtstreuung von geknäuelten Makromolekülen. **R. 149,** 51
Peterson, E. A. u. a. s. H. A. Sober
— u. H. A. Sober, Proteine, Chromatographie. **R. 149,** 152
Petronić, V. s. V. Ivković
Pezold, F. A., α-Lipoprotein. **R. 149,** 159
Pfeiffer, H. H., Schwingungsdämpfung und Einfriertemperatur an Mischpolymerisaten. **Dk. 148,** 66
Pfisterer, H., W. Heywang u. E. Ramisch, System $BaTiO_3$-$MgTiO_3$, Gefügeaufbau und dielektrische Eigenschaften. **R. 149,** 174
Phelps, R. A. u. J. R. Cann, Konalbumin, Modifizierung. **R. 148,** 106
Phillips, J. N., Natriumdodecylsulfat, Wechselwirkung zwischen Chinolinhydrochlorid. **R. 148,** 100
Pierce, A. E. s. S. H. Maron
Pierpoint, W. S., Blatt-Ribonuklease, Chromatographie. **R. 149,** 168
Pietz, J. F. u. a. s. L. O. Leenertz
Piirma, I. s. M. Morton
Pilpel, N., Benzol-Wasser-Grenzfläche, Ausdehnung von Molekülen, adsorbiert. **R. 148,** 99
—, Seifenlösungen, Viskoelastizität in wäßrigen —. **R. 149,** 150
Pilz, I. u. a. s. O. Kratky
Pineau, P. u. a. s. M. L. Josien
Pinner, S. H., Nichtäquivalente Mischungen. **R. 149,** 138
Pirie, N. W., Tabakmosaikviruspräparate, Komponente. **R. 149,** 153
Planović, R. V. s. S. Končar-Djurdjevic
Platt, J. R., Brooker-Farbstoffe und Kettenmoleküle. **R. 149,** 141
Plazek, D. J. u. J. D. Ferry, Zellulosenitrat-Isophoron, Viskositäten und dynamisch-mechanische Eigenschaften. **R. 148,** 105
Pollister, A. W. s. G. Oster
Polonovski, J. u. a. s. R. I. Cheftel
Polson, A., Molekulargewichte aus Viskositäts- und Diffusionsdaten, Berechnung. **R. 149,** 167
Polt, V. L. u. a. s. H. Gilbert

Ponder, E. u. D. Barreto, Blutkörperchen, Bestimmung der mittleren Dicke. **R. 149,** 144
Porod, G. s. O. Kratky
Porter, P. R. u. a. s. B. A. Askonas
Prandtl, W., Deutsche Chemiker. **B. 148,** 84
Preiss, J. W. u. R. Setlow, Aminosäuren, Peptide, Nukleinsäuren, Protein, Spektren. **R. 149,** 140
Press, E., Zerebrospinale Flüssigkeit. **R. 149,** 53
Prevot-Bernas, A. u. J. Sebban-Danon, Acrylnitril, radiochemische Polymerisation. **R. 149,** 161
Price, Ch. C., M. Osgan, R. E. Hughes u. a., Propylenoxyd, Polymerisation. **R. 148,** 115
Price, S. J. W., A. D. McIntyre, J. P. Pattison u.a., Faserbildende Polymere, Spannungs-Relaxation und Verhalten bei periodischer Vibration. **R. 148,** 188
Price, V. E. s. R. E. Greenfield
Prins, H. K. u. T. H. J. Huisman, Hämoglobin E, chromatographisches Verhalten. **R. 148,** 183
— u. T. H. J. Huisman, Hämoglobin, Heterogenität. **R. 149,** 52
— u. a. s. J. H. P. Jonxis
Prins, J. A. u. W. Prins, Alkylsulfat-Seifen, Polymorphie. **R. 148,** 104
— u. W. Prins, Depolarisation und Intensität, gestreutes Licht. **R. 149,** 138
Prins, W. s. J. A. Prins
Prochàzka, Z. u. a. s. K. Weber
Protzman, T. F. s. T. C. Tjader
Puffe, E., Prallzerkleinerung in Bergbau-, Aufbereitungs- und Hüttenbetrieben, Erfahrungen. **R. 149,** 176
Pugh, T. L. s. W. Heller
Puzzell, J. G. u. a. s. C. Tanford

Quinn, jr. F. A. u. a. s. L. Mandelkern

Raacke, I. D., Proteine, Heterogenitätsuntersuchungen. **R. 149,** 158
Rabin, B. R., Metallionen, Chelatbildung, III. **R. 149,** 142
— s. S. P. Datta
Raine, L. u. a. s. A. L. Latner
Ramachandran, G. N., Kollagen, Struktur. **R. 148,** 108
Ramaiah, N. A. u. V. Sundararaman, 4-(p-nitrophenyl-azo)-S-hydroxy-chinolin. **R. 148,** 93
Ramakrishnan, C. S., S. Dasgupta u. J. B. Pande, Kautschuk, chloriert, Ultrarot-Untersuchungen. **R. 148,** 122
Ramakrishnan, S. Dasgupta u. N. V. C. Rao, Kautschuk, UR-spektroskopische Untersuchungen an zykliertem — und chloriertem zyklisiertem —. **R. 149,** 171
Ramisch, E. u. a. s. H. Pfisterer
Ranby, B. G. s. E. A. Immergut
Randa, D. G. u. a. s. C. Tanford
Rao, M. R. s. V. V. Varadaiah
Rao, N. V. C. u. a. s. C. S. Ramakrishnan
Rathgeber, P. u. a. s. H. Zahn
Ravner, H. u. a. s. P. D. Faurote
Redeny, F. P. u. C. M. Lovell, Polyäthylenharze, Einfluß von verschiedenen Seitenkettenlängen auf die Kristallinität. **R. 149,** 169
Redfield, R. u. a. s. J. Avigan
Reed, R., M. J. Wood u. M. K. Keech, Kollagen-Fibrille, Helix-Natur. **R. 148,** 106
Reed, jr., S. F. s. R. H. Wiley
Reese, H. J., Textilgewebe, Flammfestigkeit. **R. 149,** 64
Reich, I., Waschmittelmizellen, Stabilität. **R. 149,** 149
Reihlen, H., Remsens Einleitung in das Studium der Chemie. **B. 148,** 87
Reinhart, M. A. u. a. s. S. E. Horne, jr.
Rescigno, A., Tracer-Methoden, Theorie. **R. 149,** 140
Reß, R. s. E. Husemann
Restaino, A. J. u. a. s. D. S. Ballantine
Rexroth, E. u. a. s. H. Zahn
Rice, R. V., P. Kaesberg u. M. A. Stahmann, Tabakmosaikvirus, weitere Untersuchungen über das Brechen. **R. 149,** 153
Rice, S. A. s. F. E. Harris
Richards, F. M. u. a. s. B. W. Low
Richter, M. s. G. Langhammer
Rideal, E., Kolloide und ihr Verhalten. **R. 148,** 91
Rideal, E. K. s. T. Gillespie
Rienäcker, G., Katalysatoren u. Mischkatalysatoren. **B. 148,** 177
Riesenfeld-Remy, Anorganisch-chemisches Praktikum. **B. 148,** 178
Riggs, T. R. s. H. N. Christensen
Robbins, K. G. u. J. Shields, Rinderleber-Arginase. **R. 149,** 154
Roberts, D. s. M. Friedkin
Roberts, D. E. u. a. s. L. Mandelkern
Robertson, E. R., Methylmethacrylat und Styrol, Einfluß der Diffusion bei der Polymerisation. **R. 149,** 61
Robinson, C., Polypeptidlösungen, flüssig-kristalline Strukturen. **R. 149,** 155
Roe, J. H. s. W. J. Canady
— u. a. s. N. V. Carroli
Roe, R. J. s. M. Gordon
Rogers, S. S. u. a. s. G. M. Martin
Röhsler, K. u. a. s. O. Kratky
Roos, P. s. J. I. Harris
Rosato, D. V., Asbestverstärkungen. **R. 149,** 170
Rösch, M. s. M. Kehren
Rosenmund, K. W. u. H. Vogt, Pharmazeutische und medizinische Chemie. **B. 149,** 138
Rosman, I. M. u. K. G. Zimmer, Leitfähigkeit von isolierenden Kunststoffen während der Einwirkung ionisierender Strahlung. **R. 147,** 116
Ross, H. s. O. Stocker
Roth, P. B. s. T. F. Cooke
Roth, W. A., Kalorimetrische Methoden zur Bestimmung chemischer Reaktionswärmen. **R. 148,** 178
— u. F. Becker, Kalorimetrische Methoden. **B. 149,** 134
Rovery, M., A. Yoshida u. P. Desnuelle, Chymotrypsinogen, abgebaute und noch aktivierbare Formen. **R. 149,** 158
Rowen, I. W., R. Brunish u. F. W. Bishop, Hyaluron-Säure. **R. 148,** 109
Roy, B., Gummi-Latex, elektrochemische Aspekte. **R. 149,** 146
Ruska, E. u. O. Wolff, Elektronenmikroskop. **R. 148,** 118
Ruthoen, C. R. s. G. H. Lathe

Sabel, A. u. a. s. W. Kern
Sakakiraba, S. u. H. Tani, Polycystein, Synthese. **R. 148,** 94
Salmang, H., Gießverfahren, Bedeutung der Oberflächenspannung. **R. 148,** 124
Salvinien, J., Immunochemische Analyse. **R. 148,** 99
Sandeman, I. u. A. Keller, Polyamide, Kristallinität. **R. 149,** 62
Sanders, J. V. s. D. J. O'Connor
Sanders, J. W. s. A. L. Saunders
Santema-Drinkwaard, J. u. a. s. F. A. Hommes
Sarx, H. F., Wash-Primer als Metall-Vorbehandlung. **R. 149.** 175
Sasaki, T., S. Miyamoto u. Y. Morinaga, Alginat-Gele, Thixotropie. **R. 148,** 104
Sastri, M. N., Phenylfluoron. **R. 148,** 119

Sauer, J. A. u. D. E. Kline, Polystyrol, Polytetrafluoräthylen und Polyäthylen, dynamisch-mechanische Eigenschaften. **R. 148,** 120
Sauerwald, F. s. H. Steffens
Saunders, B. G., Aerosole, Nebelkammer für die Zählung. **R. 149,** 61
Saunders, F. L. u. J. W. Sanders, Latex, Einfluß von Methylzellulose auf die Elektrolyt-Stabilität. **R. 149,** 148
Sayre, F. W. u. D. M. Greenberg, Serin- und Threonin-Dehydase, Reinigung und Eigenschaften. **R. 149,** 156
Scanes, F. S. u. B. T. Tozer, Prolinpeptide, Hydrolyseprodukte. **R. 149,** 58
van der Schaaf, P. C. u. a. s. J. H. P. Jonxis
Schachman, H. K. s. F. Ch. Chao
— s. R. Hersh
Schacht, L., G. Scheibe u. H. Schuller, Monomolekulare Filme, Übertragung auf feste Träger. **R. 149,** 54
Schachtschabel, P. s. F. Scheffer
Schäfer, W., K. Mank u. M. Mussgay, Geflügelpest, lösliches Antigen. **R. 149,** 52
Schauenstein, E. u. a. s. O. Kratky
Scheele, W., Vulkanisation des Naturkautschuks, Verbindungen der Thiuramreihe. **T. 149,** 130
Scheffer, F. u. P. Schachtschabel, Lehrbuch der Agrikulturchemie und Bodenkunde. **B. 149,** 137
Scheibe, G. s. H. Käufer
— u. a. s. L. Schacht
— u. H. Schuller, Filme von Vinylisobutyläther. **R. 149,** 54
Scheludko, A., Ultrazentrifugierung in einem elektrischen Feld. **R. 148,** 93
Scheraga, H. A. s. M. L. Wagner
Scherhag, B. u. a. s. W. Kern
Schildknecht, C. E. u. P. H. Dunn, Polymerisation, orientierte. **R. 149,** 160
Schlebusch, L., Kohle, Sieben feuchter —. **R. 149,** 175
Schmalfuß, K. u. G. Michael, Ernährung der Pflanzen, Kondensationsprodukte v. Harnstoff u. Formaldehyd als Stickstoffquelle. **R. 148,** 124
Schmid, G., Ch. Schneider u. A. Henglein, Polymethacrylsäuremethylester, Ultraschall-Abbau. **O. 148,** 73
Schmidt, F. u. a. s. H. Zahn
Schmidt, K. H. u. a. s. W. Kern
Schmidt, O. Th. u. W. Schönleben, Rote Rüben, Farbstoff. **R. 148,** 97
Schmidt, P. B., jr. u. a. s. H. E. Huber, jr.
Schmidt, R. F. u. a. s. H. Gilbert
Schmitt, F. O., Chromosome, Gene und makromolekulare Systeme. **R. 148,** 96
Schneider, Ch. u. a. s. G. Schmid
Schnuchel, G., Rinderleberkatalase, Eigenschaften. **R. 149,** 57
—, G., Rinderleberkatalase, Aminosäuren. **R. 149,** 154
Schöberl, A. u. A. Wagner, Lanthioninbildung aus Wolle und Cystin. **R. 149,** 57
Schöller, F. s. G. Kainz
Scholze, H. u. a. s. O. W. Flörke
Schönlau, W. J. K. u. a. s. J. van Alphen
Schönleben, W. s. O. Th. Schmidt
Schor, R. s. S. Krimm
Schramm, G. s. A. Gierer
— u. a. s. H. Schuster
Schreier, K. u. Kl. Gaedtke, Serotonin, papierchromatogr. Bestimmung. **R. 148,** 97
Schuller, H. u. a. s. L. Schacht
— H. s. G. Scheibe
Schulz, G., Kunststoffe, Metallbeschichtung. **R. 149,** 176
Schulz, G. V., Reaktionskinetik der Molekülverzweigung bei Vinylpolymeren. **T. 149,** 129
Schulz, R. C., H. Fauth u. W. Kern, Aldehydgruppen, Oxydierung und quantitative Bestimmung. **R. 149,** 142
Schurz, J., Strukturviskosität, Messung und Darstellung. **O. 148,** 76
Schuster, H., G. Schramm u. W. Zilly, Ribonukleinsäure aus Tabakmosaikvirus, Struktur. **R. 149,** 58
Schwarzl, F., Linear viskoelastisches Verhalten isotropen Materials I. **O. 148,** 47
Schwiete, H. E., Silikate und Tonmineralien. **T. 148,** 175
—, Hauptversammlg. Deutsch. Keram. Ges. **T. 148,** 175
Schwietzer, C., Polyphosphate. **R. 149,** 143
Scott, J. E., Polysaccharide, Herstellg. und Fraktionierung. **R. 148,** 105
Scott, R. G. u. A. W. Ferguson, Fasern, synthetische Anwendung des Elektronenmikroskops. **R. 148,** 188
Seanes, F. S. u. B. T. Tozer, Clupein und Salmin, Fraktionierung. **R. 149,** 156
Segal, L. u. a. s. M. L. Nelson
Seghezzi, H. D. s. E. Gebhardt
Seidel, R. u. a. s. H. Zahn
Sekera, A. u. Č. Vrba-Brno, Lokalanästetische Wirkungen. **R. 149,** 145
Seki, S. u. a. s. H. Tadokoro
Sekora, A. u. a. s. O. Kratky
Sela, M. u. a. s. E. Katchalski
Sen, K. C. u. B. N. Gosh, Kieselsäuresole, Untersuchungen über die Gelbildung, Einflüsse v. Kationen und Anionen. **R. 149,** 56
Seno, M. s. T. Nakagawa
Setlow, R. s. J. W. Preiss
Shainoff, J. R. s. M. Hanig
Shambelan, Ch. u. a. s. Ch. C. Price
Sheppard, E., J. Imperante u. J. S. Wright, Fibrinogen, Einfluß von Heparin auf die Polymerisation. **R. 148,** 99
Shields, J. s. K. G. Robbins
Shimazaki, A. s. M. Nakagaki
Shipman, J. J. u. a. s. S. E. Horne, jr.
Shooter, K. V. u. J. A. V. Butler, Desoxyribonukleinsäure, Fraktionierung. **R. 149,** 62
—, R. H. Pain u. J. A. V. Butler, Desoxyribonukleinsäure, Einfluß von Wärme und Röntgenstrahlen. **R. 149,** 152
Shore, W. S. u. a. s. C. Tanford
Siemes, W. u. K. Günther, Gasdispergierung in Flüssigkeiten. **R. 149,** 148
Sigwart, K. u. H. Nassenstein, Stofftransport durch die Grenzflächen zweier flüssiger Phasen. **R. 149,** 146
Simha, R., Kettenmoleküle, Abbau. **R. 149,** 141
— s. H. L. Frisch
Simpson, M. E. s. S. Ellis
Simpson, M. V. s. A. Light
Simpson, W. u. a. s. F. Harlen
Sims, R. P. A., Molekulargewichtsbestimmung, Verwendung gasförmiger Lösungsmittel bei der — nach Signers isothermischer Destillationsmethode. **R. 149,** 166
Simunović, N. u. a. s. M. Branica
Singer, B. s. H. Fraenkel-Conrat
Skerrett, J. N. H. s. A. R. Peacocke
Skinner, S. M. s. M. Nakumura
Skulikidis, Th., S. Karalis u. P. Mentojiannis, Anodische Deckschichten auf Aluminium, Untersuchungen der Sekundärstruktur. **O. 149,** 6
Slevogt, K. E. s. Ch. Ilschner-Gensch
Slichter, W. P., Polyäthylene, Gestaltskunde hochkristalliner —. **R. 149,** 164

Sliepcevich, C. M. u. a. s. P. E. Bocquet
Sloan, J. W., B. T. Hofreiter, R. L. Mellies u. a., Stärke, Perjodat oxydierter —. **R. 149,** 173
Slowinski, jr., E. J., H. Walter u. R. L. Miller, Polyäthylene, Bestimmg. des Methylgehaltes. **R. 148,** 120
Smets, G. u. A. Hertoghe, Vinylbenzoat, Verzweigungsreaktion und Pfropf-Mischpolymerisation. **R. 148,** 185
— s. P. Teyssie
Smith, C. W. u. M. Dole, Polyäthylenenterephthalat, spezifische Wärme. **R. 149,** 61
Smith, E. L. u. a. s. J. R. Kimmel
Smith, L. L. u. a. s. O. D. Bonner
Smith, P., Polymerisationsreaktionen, Einfluß von Aktivkohlen. **R. 149,** 160
Snell, R. S. u. T. Nicol, Gamma-Globulin, Einfluß von Cortison. **R. 148,** 98
Snellman, O., Myosin, Aufspaltung. **R. 149,** 157
Snyder, A. D. u. a. s. W. K. Taft
Sober, H. A., F. J. Gutter, M. M. Wyckoff, u. a., Serumeiweiß, Fraktionierung. **R. 149,** 57
— s. E. A. Peterson
Sobue, H. u. Y. Tabata, Aktivitätskoeffizient in der Harzphase, theoretische Behandlung. **R. 149,** 171
Sollner, K. s. S. Dray
Speyer, J. F. u. S. R. Dickman, Aconitase, Wirkungsmechanismus. **R. 149,** 158
Špoljarić, I. u. a. s. K. Weber
Spoor, H. u. a. s. H. Zahn
Spurlin, H. M. u. a. s. E. Ott
Srivastava, S. N. s. L. N. Mukerjee
v. Stackelberg, M. u. K. H. Frangen, Lackpigmente, Untersuchungen über die Benetzung. **R. 148,** 126
— u. H. Heindze, Ölemulsionströpfchen in Elektrolytlösungen, Versuche zur elektrophoret. Beweglichkeit. **R. 148,** 101
— u. H. Hübschke, Grenzfläche Paraffinöl-Elektrolytlösung, Grenzflächenspannung und elektrokinetisches Potential. **R. 148,** 100
Stacy, C. J., J. F. Foster u. S. R. Erlander, Stärke-Polymere, Lichtstreuungs- und Viskositätsuntersuchungen. **R. 148,** 107
— u. J. F. Foster, Korn-Amylopektin und β-Amylase-Grenzdextrin, Lichtstreuungsuntersuchung. **R. 148,** 182
— u. J. F. Foster, Amylopektine und Grenzdextrine, Strömungsdoppelbrechung. **R. 148,** 111
Stahmann, M. A. u. a. s. R. V. Rice
Staib, W. u. F. Turba, Actomyosin, Synärese. **R. 148,** 107
Stainsby, G., Lichtstreuung von Gelatine. **R. 148,** 117
Stamm, R. F. u. P. A. Button, Benzol und Tetrachlorkohlenstoff, Rayleighs Verhältnis. **R. 148,** 178
Stansbury, M. F. u. a. s. J. G. Frick
Stark, L. s. K. Lauer
Staudinger, H., H. Krässig u. G. Welzel, Harnstoff resp. Thioharnstoff-Formaldehyd-Kondensation, Konstitution. **R. 148,** 185
Stavely, F. W. u. Coworkers, Coral-Rubber. **R. 149,** 171
Stefanović, Gj. u. T. T. Janjić, Magnesium, Calzium, Strontium und Barium, Trennung mittels Papierchromatographie. **R. 148.** 186
—, T. Janjić u. R. Crnojević, Katione, Trennung mittels der Papierchromatographie. **R. 148,** 186
Steffens, H. u. F. Sauerwald, Schmelzviskosität v. Hochpolymeren. **O. 148,** 144
— u. F. Sauerwald, Perlon, Verfolgung der Polykondensation durch Messung der Schmelzviskosität und der Lösungsviskosität. **O. 149,** 73
Stegmann, H. u. G. Toennies, Schnelldialysator. **R 148,** 117
Stegmüller, L., Keramische Rohstoffe, Geologie u. Technologie. **T. 148,** 175
Stein, R. S. u. a. s. J. J. Keane
— u. a. s. T. Li
Steinberg, D. u. a. s. J. Avigan
Stern, W. H. u. a. s. C. H. W. Hirs
Stern, K. G. u. a. s. A. Goodman
Stern, K. H. s. D. R. Manley
Stern, M. D. u. a. s. M. J. Kronman
Stewart, F. D. u. a. s. H. Gilbert
Stewart, K., Kondensation eines Dampfes, unter besonderer Berücksichtigung von Atomexplosionen. **R. 149,** 149
Stewart, R. J. u. W. F. Graydon, Ionenaustauschermembrane. **R. 149,** 62
Stirton, A. J., E. W. Maurer u. J. K. Weil, Waschmittel aus tierischen Fetten, synthetische. **R. 149,** 64
Stöber, W., Adsorption v. Methylchlorsilanen an kristallinem und amorphem Siliziumdioxyd. **O. 149,** 39
Stocken, L. A. s. M. G. Ord
Stocker, O. u. H. Ross, Plasmaviskosität, Reaktions- und Restitutionsphase. **R. 149,** 145
Stone, K. G., Organic Compounds, Determination. **B. 149,** 138
Stosch, H. A. v., Diatomeenschalen, Hohlraumsysteme mit semipermeablen Wänden. **R. 148,** 97
Stotz, E. u. a. s. K. J. Monty
Stracher, A., W. H. Konigsberg u. R. R. Becker, DNP-Polyvalyl-Proteine, DNP-Peptide. **R. 149,** 58
Strauss, U. P., N. L. Gershfeld u. E. H. Crook, Polyelektrolyte, Übergang vom typischen — zur Polyseife. **R. 149,** 150
Strobel, R. u. a. s. W. Graßmann
Ströle, U., Zellulose, Bestimmg. der Carbonylgruppen. **R. 148,** 123
Strugger, S., Chlorophytum comosum, elektronenmikroskopische Beobachtungen an den Chloroplasten. **R. 148,** 180
Stuart, H. A., Hochpolymere, die Physik, Ordnungszustände und Umwandlungserscheinungen in festen hochpolymeren Stoffen. **B. 148,** 84
—, Physik der Hochpolymeren, Bd. IV. **B. 149,** 131
Stüpel, H., Carboxymethylzellulose, Grenzflächenverhalten. **R. 149,** 64
Sturtevant, J. M. s. H. Gutfreund
Sumner, J. B. u. a. s. E. B. Herr
Sundararaman, V. s. N. A. Ramaiah
Sundheim, B. S. u. a. s. L. Lazare
Sutherland, K. L. u. I. W. Wark, Flotation, Grundlagen. **B. 149,** 135
Sutton, D. A. s. C. A. J. Hoeve
Suzuki, S., Rauch von $AlCl_3$, $ZnCl_2$ und $CdCl_2$, über Hydratation. **O. 149,** 38
Swanson, S. A. u. a. s. C. Tanford
Szwarc, M., Ruß, Stabilisierung polymerer Materialien, Wirkung. **R. 149,** 59

Tabata, Y. s. H. Sobue
Tadokoro, H., S. Seki u. I. Nitta, Polyvinyl-Alkohol-Filme, kristalliner Aufbau. **R. 148,** 113
Taft, W. K., A. D. Snyder u. J. T. Duke, Stabilität von Öl-Stammischungen, Gleichung zur Beschreibung. **R. 149,** 172
Takagi, R., Bleihydroxydkristalle, Wachstumserscheinungen. **R. 149,** 141
Takahashi, N. u. a. s. K. Nankanishi
Takahashi, S. s. T. Hibi
Takebayashi, M. u. Y. Ito, Vinylacetat, Copolymerisation von optisch aktivem Äthyl-2-Methyl-2-Äthyl-2-Butanat. **R. 148,** 113

Talamini, G. u. a. s. F. Danusso
Talbot, E. L. s. S. R. B. Cooke
Tamaki, K. u. B. Tamamushi, Gelatine-Molekül, Wechselwirkg. mit oberflächenaktiven Ionen. **R. 148,** 110
Tamamushi, B. s. K. Tamaki
Tanford, C., J. G. Puzzell, D. G. Randa u. a., Serumalbumin, reversible Ausdehnung v. — in saurer Lösung. **R. 148,** 183
—, S. A. Swanson u. W. S. Shore, Serum-Albumin, Wasserstoffionen-Gleichgewichte. **R. 148,** 105
Tani, H. s. S. Sakakiraba
Tarkow, H. u. a. s. B. Coleman
Tartar, H. V., Paraffinkettensalze, Struktur der Mizellen. **R. 148,** 103
— u. A. L. M. Lelong, Paraffinkettensalze, mizellare Molekulargewichte. **R. 148,** 104
— s. J. F. Voeks
Taylor, B. W. s. R. H. Magarvey
Taylor, J. F. u. C. Lowry, Kristallisierte Enzyme, Molekulargewichte. **R. 148,** 111
— u. a. s. P. J. Keller
Taylor, R. C. u. a. s. F. Y. Cunningham
Taylor, W. C. s. L. H. Tung
Taysum, D. H., Bakterien in einer trüben Suspension, a priori-Berechnung der Zahl. **R. 149,** 143
Techakumpuch, S. u. a. s. F. T. Wall
Tefft, M. u. a. s. M. Fiesser
van den Tempel, M. u. a. s. J. van Alphen
Terayama, H. u. C. S. Vestling, Leber-Milchsäure-Dehydrogenase, Natriumsulfid-Inhibierung. **R. 149,** 157
— u. a. s. F. T. Wall
Ter Minassian-Saraga, L., Seife, Wechselwirkung zwischen — und anorganischem Salz. **R. 149,** 149
—, Adsorption und Desorption an flüssigen Oberflächen. **R. 149,** 55
Tess, R. W. u. H. Dannenberg, Oberflächenüberzüge, Glyzeride Öle. **R. 148,** 189
Tester, D. A., Kautschuk, Sorption von Wasser. **R. 149,** 63
Tetely, P. s. S. Blackburn
Tewari, S. N., Zinkoxyd, hydratisiert. **O. 149,** 65
Teyssie, P. u. G. Smets, Poly-1,3-Methylen-Indane, II. Friedel-Crafts-Reaktionen mit Polyvinylchlorid. **R. 149,** 160
Težak, B. s. B. Černicki
Thiele, H. u. R. Ax, Wasserstoffperoxyd, katalytische Zersetzung durch denaturiertes Fibrin, Kasein und Albumin. **O. 149,** 20
Thomas, H. C. u. C. N. Merriam jr., Chromatographie, Kinetik der — auf Tonen. **R. 148,** 92
Thompson, E. O. P. u. a. s. J. R. Kimmel
Thurn, H., Schwingungsdämpfung, mechanische und dielektrische — in Hochpolymeren. **T. 149,** 130
— u. K. Wolf, Polyvinylester, dielektrische und Ultraschall-Messungen. **O. 148,** 16
— u. K. Wolf, Polyvinylester, Polyacrylester und Polyvinyläther. **O. 148,** 126 **Berichtig.**
Timasheff, S. N. u. a. s. M. J. Kronman
Tjader, T. C. u. T. F. Protzman, Polymethylmethacrylat, thermische Ausdehnung von gestrecktem —. **R. 149,** 164
Toennies, G. s. H. Stegmann
Tokita, N., Viskoelastische Eigenschaften von Fasern, Einfluß von Kristallisation und Recken. **R. 149,** 173
Tonnelat, J. u. a. s. M. F. Hayle
Tordell, J. P., Polymere, Bruch in der Strangformung von amorphen —. **R. 149,** 62
Toromanoff, E. u. a. s. M. Fieser
Tozer, B. T. s. F. S. Seanes
Trabert, H., Einzelalkaloide in Alkaloidgemischen, neue Methode zur Bestimmung. **R. 149,** 144
Travinski, H., Kaolinschlämmung, Bedeutung rotierender Strömungen. **R. 148,** 189
Trifan, D. S. s. P. D. Bartlett
Trivedi, A. K. M., C. S. Bhatt u. A. S. Divatia, Chromoxydsole, I. Elektr. Leitfähigkeit, **R. 148,** 101
— u. M. J. Patani, Arsentrisulfid, Untersuchung am kolloiden —, I. Dialyse und elektr. Leitfähigkeit. **R. 148,** 101
Trkula, D. u. a. s. M. A. Lauffer
Trotter, L. T. s. L. Brown
Trumbull, H. L. u. a. s. H. Gilbert
Truter, E. V. s. K. R. Deane
Tryon, M. s. L. A. Wall
Tsuruta, T. u. J. Furukawa, Polyvinylchlorid, N-Dialkylanilin als Lösungsmittel. **R. 149,** 163
Tung, L. H., Polyäthylen, Fraktionierung. **R. 149,** 164
— u. W. C. Taylor, Dichtegradient-Bestimmung, Herstellung von Rohren. **R. 149,** 166
Turba, F. s. W. Staib
Tuzson, J., Solanum-Alkaloidglykone, papierchromatographische Trennung. **R. 148,** 186

Udy, D. C., Gesamtprotein der Milch, Schnellmethode zur Bestimmung. **R. 149,** 168
Ueberreiter, K., Rußlösungen, Schmelzen. **R. 149,** 170
Ui, N. s. J. Watanabe
Ulmann, M. u. B. Wendt, Stärke, unter der Einwirkg. von Zellulose, Veränderlichkeit. **O. 148,** 157
Urwin, J. R. u. a. s. P. E. Allen

Vahl, F., Montmorillonit, mikroskop. Untersuchungsverfahren. **R. 149,** 64
Vajgand, V. J. s. S. Lj. Jovanović
Vance, E. s. N. Grassie
Vanderhoff, J. W. u. a. s. E. B. Bradford
Varadaiah, V. V., Polyvinylazetatlösungen, Lichtstreuungs- und Viskositätsuntersuchg. **R. 148,** 112
— und M. R. Rao, Hart's Methode, Eigenviskositäten. **R. 148,** 93
Varga, L., Glaskörper, Hyaluronsäure. **R. 148,** 112
Vendrely, C., A. Knobloch u. R. Vendrely, Desoxyribonukleoproteine. **R. 148,** 110
Vendrely, R. s. A. Knobloch
— u. a. s. C. Vendrely
Verplanck, V. u. H. G. Cassidy, Polymere, elektronenaustauschende —. **R. 148,** 116
Vestling, C. S. s. H. Terayama
Vidan, M. s. S. Maricić
Vinograd, J. R. s. J. Bello
Voeks, J. F. u. H. V. Tartar, Dodecyltrimethylammoniumsulfat, Leitfähigkeit. **R. 148,** 103
Vogt, H. s. K. W. Rosenmund
Vold, M. J., Lithiumstearat-Schmieren, kolloide Struktur. **R. 149,** 148
Volungis, R. J. u. a. s. T. Li
Voorn, M. J., Komplex-Koazervation, allgem. theoret. Betrachtungen. **R. 148,** 94
—, Komplex-Coazervate, Zwei-Komponenten-Systeme, Thermodynamische Berechnungen, II., III. **R. 148,** 178, 179
Votava, E., Korngrößen, Struktur, Abbau von Kristalloberflächen. **R. 149,** 174
Vrba-Brno, Č. s. A. Sekera
Vrbaski, T. u. a. s. Iveković

Waddington, F. B. u. a. s. F. Harlen
Wagner, A. s. A. Schöberl
Wagner, M. L. u. H. A. Scheraga, Rinderserum-Albumin, Gouy-Diffusionsuntersuchungen. **R. 149,** 158
Waldron, J. D. u. a. s. F. Harlen
Waldschmidt-Leitz, E. u. R. Mindemann, Aminosäuren, Bestimmung amino-endständiger — in Proteinen. **R. 149,** 62

Walker, C. A. u. a. s. R. L. Hauser
Wall, F. T., H. Terayama u. S. Techakumpuch, Polyelektrolyte, Bindung von Gegenionen. **R. 149,** 138
Wall, L. A. u. M. Tryon, Polystyrol im Glaszustand, thermische und photochemische Prozesse. **R. 149,** 163
Wallis, R. G. u. a. s. P. Fleming
Walter, H. u. a. s. E. J. Slowinski jr.
Walton, B. P. s. D. B. Cowic
Walworth, C. B. u. a. s. W. M. First
Ward, W. H. s. J. E. Moore
Wark, I. W. s. K. L. Sutherland
Warner, R. C. s. S. Ehrenpreis
Warren, R. P. u. a. s. M. W. First
Warwicker, J. O., Seidenfibrin, Kristallstruktur. **R. 149,** 152
Watanabe, J. u. N. Ui, Tabakmosaikvirus, elektrophoretische Untersuchungen. **R. 149,** 155
Watson, G. u. a. s. C. Moore
Watson, J., Lysyl-Lysin-Äthylester. **R. 149,** 59
Watson, J. H. L. u. M. W. Freeman, Eisenpartikel, submikronische, Feinstruktur. **O. 148,** 127
Watson, J. D. s. F. H. C. Crick
Watson, W. F. u. a. s. C. Moore
Watzke, E. u. a. s. J. Barollier
Waugh, D. F. s. D. A. Yphantis
Weatherwax, R. C. u. a. s. B. Coleman
Weaver, C. u. P. Benjamin, Filme, Bestimmung der Dicke von dünnen — durch Strahlenbündel-Interferenz. **R. 149,** 167
Weaver, J. W. u. a. s. J. G. Frick jr.
Weber, K. u. R. Kostelac, Luminol, Inhibition der Luminolreaktion, Lumineszenz. **R. 148,** 178
—, Z. Prochàzka u. I. Spoljarić, Luminol, Wirkung von Fremdstoffzusatz, Lumineszenz. **R. 148,** 178
Weber, N. u. W. H. Bauer, Aluminiumdilaurat-Toluol-Gele, Fließeigenschaften. **R. 149,** 151
Webster, G. C., Protein, Einflüsse einwertiger Kationen auf den Aminosäureeinbau. **R. 149,** 56
Weeks, L. E., Waschmittel, **B. 149,** 50
Weidel, W. s. G. Koch
Weidenhagen, R., Enzymforschung. **B. 149,** 49
Weil, J. K. u. a. s. A. J. Stirton
Weil, R. M. u. a. s. A. Goodman
Weingaertner, E. s. K. Winnacker
Weltzien, W. u. G. Hauschild, Silikone, 3. Mitt. Untersuchung von Siliziumverlusten. 4. Mitt. Lösungsmittelimprägnierung. **R. 148,** 123, 124
— u. G. Hauschild, Silikone und ihre Anwendung in der Textilveredlung. **R. 148,** 188
Welzel, G. u. a. s. H. Staudinger
Wendt, B. s. M. Ulman
Wente, V. A. u. R. T. Lucas, Filtermaterial aus Glasfasern. **R. 148,** 125
Westlinning, H., Füllstoffe in Kautschuk und Kunststoffen, Struktur. **T. 149,** 130
Westlund, L. E. s. B. G. Malmström
Wheland, G. W., Resonanz in der organischen Chemie. **B. 148,** 87
White, E. F. T. s. C. H. Bamford
White, H. J. s. D. M. Cates
Wichtl, M., Gitaloxin. **R. 148,** 97
Wiedemann, E., Ultrazentrifuge, neue, neue Laboratoriumszentrifugen. **R. 149,** 61
Wiley, R. H. u. S. F. Reed, Sulfostyrole. **R. 149,** 62
— u. S. F. Reed jr., Styrole, sulfonierte. **R. 149,** 162
Wilkins, M. H. F., Desoxyribonukleinsäure und Nukleinprotein, Struktur. **R. 148,** 108
Williamson, G. R. s. S. M. Neale
Willis, H. A. s. R. G. J. Miller
Willson, E. A. u. a. s. S. E. Horne jr.
Wilson, E. A. u. a. s. S. E. Horne jr.
Windle, J. J., Wolle, Sorption von Wasser. **R. 149,** 172
Wineor, W. u. a. s. T. N. Kleinert
Winger, A. G., R. Ferguson u. R. Kunin, Permselektive Membranen, elektroosmotischer Wassertransport. **R. 148,** 94
Winkler, H. G. F., Kristalle, Struktur und Eigenschaften. **B. 148,** 86
Winnacker, K. u. E. Weingaertner, Chemische Technologie. **B. 148,** 86
— u. E. Weingärtner, Chemische Technologie, Bd. 4, Organische Technologie. **B. 149,** 134
Winter, S. S., Polyelektrolyte und Ionenaustauscher-Harze, physikalische Chemie. **R. 148,** 121
— u. Ch. O. Beckmann, Carboxymethyl-Polysaccharide, Struktureinfluß auf das Viskositätsverhalten. **R. 149,** 156
Winterberger, A. R. s. Ch. D. Hurd
Withe, H. J. s. D. M. Cates
Wolf, K., Bestrahlung von Kunststoffen. **T. 149,** 130
Wolf, K. L. u. E. Bischoff, Grenzschicht-Potential, Dioxan-Wasser-Gemische. **O. 149,** 116
Wolff, G. H. u. S. Fallab, Proteine, Cu^{2+}-Bindungsvermögen. **R. 148,** 108
Wolff, I. A. u. a. s. J. W. Sloan
Wolf, K. L. s. K. H. Cuny
Wolf, K. s. H. Thurn
Wolf, O. s. E. Ruska
Wolfram, E. s. A. Buzágh
Wood, H. N. s. A. K. Balls
Wood, M. J. u. a. s. R. Reed
Wood, T., Elektrodialysator. **R. 148,** 117
Woodin, A. M., Feder-Keratin, Struktur und Zusammensetzung von löslichem —. **R. 149,** 157
Woods, H. J., Faserphysik. **B. 148,** 89
Woohsmann, H., Metachromasieproblem. **R. 148,** 179
Work, T. S. s. C. Godin
Wössner, R. H. u. Gunn, Aerosole, Fundamentalprozesse bei der elektrischen Aufladung. **R. 149,** 149
Wright, J. S. u. a. s. E. Sheppard
Wunderly, Ch., Papierelektrophorese, Kontrolle der Anfärbung. **R. 148,** 118
Wyckoff, M. M. u. a. s. H. A. Sober
Wyckoff, R., Kristallstrukturen. **B. 149,** 49

Yadava, K. L., S. K. Bose u. S. Ghosh, Gelierungszeit und Solkonzentration. **O. 149,** 17
Yamafuji, K., Polyeder-Virus, Vorkommen von Desoxyribonuklease. **R. 149,** 157
Yamaguchi, S., Thixotrope Schutzschicht bei Metallen. **W.K. 149,** 125
—, Klebemittel, mit Elektronenbeugung, Untersuchung. **W.K. 148,** 174
Yanko, J. A., Osmometer. **R. 148,** 117
Yayle, M. F., G. Boussier u. J. Tonnelat, Hämoglobin und Haptoglobin, Komplexe. **R. 149,** 52
Yesair, D. W. u. a. s. E. B. Herr
Yoshida, A. u. a. s. M. Rovery
Yphantis, D. A. u. D. F. Waugh, Ultrazentrifuge, Charakterisierung, Theoretisches. **R. 148,** 93
Yumoto, H., Kaltrecken v. Polymeren, II. Quasistatisches Recken. **R. 148,** 121
—, Kaltrecken v. Hochpolymeren, I. Temperaturabhängigkeiten, Erweichungstemperatur. **R. 148,** 121
—, Polycarbamid, quasistatisches Ziehen, Einfluß von Wärmebehandlung. **R. 149,** 166

Talamini, G. u. a. s. F. Danusso
Talbot, E. L. s. S. R. B. Cooke
Tamaki, K. u. B. Tamamushi, Gelatine-Molekül, Wechselwirkg. mit oberflächenaktiven Ionen. **R. 148,** 110
Tamamushi, B. s. K. Tamaki
Tanford, C., J. G. Puzzell, D. G. Randa u. a., Serumalbumin, reversible Ausdehnung v. — in saurer Lösung. **R. 148,** 183
—, S. A. Swanson u. W. S. Shore, Serum-Albumin, Wasserstoffionen-Gleichgewichte. **R. 148,** 105
Tani, H. s. S. Sakakiraba
Tarkow, H. u. a. s. B. Coleman
Tartar, H. V., Paraffinkettensalze, Struktur der Mizellen. **R. 148,** 103
— u. A. L. M. Lelong, Paraffinkettensalze, mizellare Molekulargewichte. **R. 148,** 104
— s. J. F. Voeks
Taylor, B. W. s. R. H. Magarvey
Taylor, J. F. u. C. Lowry, Kristallisierte Enzyme, Molekulargewichte. **R. 148,** 111
— u. a. s. P. J. Keller
Taylor, R. C. u. a. s. F. Y. Cunningham
Taylor, W. C. s. L. H. Tung
Taysum, D. H., Bakterien in einer trüben Suspension, a priori-Berechnung der Zahl. **R. 149,** 143
Techakumpuch, S. u. a. s. F. T. Wall
Tefft, M. u. a. s. M. Fiesser
van den Tempel, M. u. a. s. J. van Alphen
Terayama, H. u. C. S. Vestling, Leber-Milchsäure-Dehydrogenase, Natriumsulfid-Inhibierung. **R. 149,** 157
— u. a. s. F. T. Wall
Ter Minassian-Saraga, L., Seife, Wechselwirkung zwischen — und anorganischem Salz. **R. 149,** 149
—, Adsorption und Desorption an flüssigen Oberflächen. **R. 149,** 55
Tess, R. W. u. H. Dannenberg, Oberflächenüberzüge, Glyzeride Öle. **R. 148,** 189
Tester, D. A., Kautschuk, Sorption von Wasser. **R. 149,** 63
Tetely, P. s. S. Blackburn
Tewari, S. N., Zinkoxyd, hydratisiert. **O. 149,** 65
Teyssie, P. u. G. Smets, Poly-1,3-Methylen-Indane, II. Friedel-Crafts-Reaktionen mit Polyvinylchlorid. **R. 149,** 160
Težak, B. s. B. Černicki
Thiele, H. u. R. Ax, Wasserstoffperoxyd, katalytische Zersetzung durch denaturiertes Fibrin, Kasein und Albumin. **O. 149,** 20
Thomas, H. C. u. C. N. Merriam jr., Chromatographie, Kinetik der — auf Tonen. **R. 148,** 92
Thompson, E. O. P. u. a. s. J. R. Kimmel
Thurn, H., Schwingungsdämpfung, mechanische und dielektrische — in Hochpolymeren. **T. 149,** 130
— u. K. Wolf, Polyvinylester, dielektrische und Ultraschall-Messungen. **O. 148,** 16
— u. K. Wolf, Polyvinylester, Polyacrylester und Polyvinyläther. **O. 148,** 126 **Berichtig.**
Timasheff, S. N. u. a. s. M. J. Kronman
Tjader, T. C. u. T. F. Protzman, Polymethylmethacrylat, thermische Ausdehnung von gestrecktem —. **R. 149,** 164
Toennies, G. s. H. Stegmann
Tokita, N., Viskoelastische Eigenschaften von Fasern, Einfluß von Kristallisation und Recken. **R. 149,** 173
Tonnelat, J. u. a. s. M. F. Hayle
Tordell, J. P., Polymere, Bruch in der Strangformung von amorphen —. **R. 149,** 62
Toromanoff, E. u. a. s. M. Fieser
Tozer, B. T. s. F. S. Seanes
Trabert, H., Einzelalkaloide in Alkaloidgemischen, neue Methode zur Bestimmung. **R. 149,** 144
Travinski, H., Kaolinschlämmung, Bedeutung rotierender Strömungen. **R. 148,** 189
Trifan, D. S. s. P. D. Bartlett
Trivedi, A. K. M., C. S. Bhatt u. A. S. Divatia, Chromoxydsole, I. Elektr. Leitfähigkeit. **R. 148,** 101
— u. M. J. Patani, Arsentrisulfid, Untersuchung am kolloiden —, I. Dialyse und elektr. Leitfähigkeit. **R. 148,** 101
Trkula, D. u. a. s. M. A. Lauffer
Trotter, L. T. s. L. Brown
Trumbull, H. L. u. a. s. H. Gilbert
Truter, E. V. s. K. R. Deane
Tryon, M. s. L. A. Wall
Tsuruta, T. u. J. Furukawa, Polyvinylchlorid, N-Dialkylanilin als Lösungsmittel. **R. 149,** 163
Tung, L. H., Polyäthylen, Fraktionierung. **R. 149,** 164
— u. W. C. Taylor, Dichtegradient-Bestimmung, Herstellung von Rohren. **R. 149,** 166
Turba, F. s. W. Staib
Tuzson, J., Solanum-Alkaloidglykone, papierchromatographische Trennung. **R. 148,** 186

Udy, D. C., Gesamtprotein der Milch, Schnellmethode zur Bestimmung. **R. 149,** 168
Ueberreiter, K., Rußlösungen, Schmelzen. **R. 149,** 170
Ui, N. s. J. Watanabe
Ulmann, M. u. B. Wendt, Stärke, unter der Einwirkg. von Zellulose, Veränderlichkeit. **O. 148,** 157
Urwin, J. R. u. a. s. P. E. Allen

Vahl, F., Montmorillonit, mikroskop. Untersuchungsverfahren. **R. 149,** 64
Vajgand, V. J. s. S. Lj. Jovanović
Vance, E. s. N. Grassie
Vanderhoff, J. W. u. a. s. E. B. Bradford
Varadaiah, V. V., Polyvinylazetatlösungen, Lichtstreuungs- und Viskositätsuntersuchg. **R. 148,** 112
— und M. R. Rao, Hart's Methode, Eigenviskositäten. **R. 148,** 93
Varga, L., Glaskörper, Hyaluronsäure. **R. 148,** 112
Vendrely, C., A. Knobloch u. R. Vendrely, Desoxyribonukleoproteine. **R. 148,** 110
Vendrely, R. s. A. Knobloch
— u. a. s. C. Vendrely
Verplanck, V. u. H. G. Cassidy, Polymere, elektronenaustauschende —. **R. 148,** 116
Vestling, C. S. s. H. Terayama
Vidan, M. s. S. Maricić
Vinograd, J. R. s. J. Bello
Voeks, J. F. u. H. V. Tartar, Dodecyltrimethylammoniumsulfat, Leitfähigkeit. **R. 148,** 103
Vogt, H. s. K. W. Rosenmund
Vold, M. J., Lithiumstearat-Schmieren, kolloide Struktur. **R. 149,** 148
Volungis, R. J. u. a. s. T. Li
Voorn, M. J., Komplex-Koazervation, allgem. theoret. Betrachtungen. **R. 148,** 94
—, Komplex-Coazervate, Zwei-Komponenten-Systeme, Thermodynamische Berechnungen, II., III. **R. 148,** 178, 179
Votava, E., Korngrößen, Struktur, Abbau von Kristalloberflächen. **R. 149,** 174
Vrba-Brno, Č. s. A. Sekera
Vrbaski, T. u. a. s. Iveković

Waddington, F. B. u. a. s. F. Harlen
Wagner, A. s. A. Schöberl
Wagner, M. L. u. H. A. Scheraga, Rinderserum-Albumin, Gouy-Diffusionsuntersuchungen. **R. 149,** 158
Waldron, J. D. u. a. s. F. Harlen
Waldschmidt-Leitz, E. u. R. Mindemann, Aminosäuren, Bestimmung amino-endständiger — in Proteinen. **R. 149,** 62

Walker, C. A. u. a. s. R. L. Hauser
Wall, F. T., H. Terayama u. S. Techakumpuch, Polyelektrolyte, Bindung von Gegenionen. **R. 149,** 138
Wall, L. A. u. M. Tryon, Polystyrol im Glaszustand, thermische und photochemische Prozesse. **R. 149,** 163
Wallis, R. G. u. a. s. P. Fleming
Walter, H. u. a. s. E. J. Slowinski jr.
Walton, B. P. s. D. B. Cowic
Walworth, C. B. u. a. s. W. M. First
Ward, W. H. s. J. E. Moore
Wark, I. W. s. K. L. Sutherland
Warner, R. C. s. S. Ehrenpreis
Warren, R. P. u. a. s. M. W. First
Warwicker, J. O., Seidenfibrin, Kristallstruktur. **R. 149,** 152
Watanabe, J. u. N. Ui, Tabakmosaikvirus, elektrophoretische Untersuchungen. **R. 149,** 155
Watson, G. u. a. s. C. Moore
Watson, J., Lysyl-Lysin-Äthylester. **R. 149,** 59
Watson, J. H. L. u. M. W. Freeman, Eisenpartikel, submikronische, Feinstruktur. **O. 148,** 127
Watson, J. D. s. F. H. C. Crick
Watson, W. F. u. a. s. C. Moore
Watzke, E. u. a. s. J. Barollier
Waugh, D. F. s. D. A. Yphantis
Weatherwax, R. C. u. a. s. B. Coleman
Weaver, C. u. P. Benjamin, Filme, Bestimmung der Dicke von dünnen — durch Strahlenbündel-Interferenz. **R. 149,** 167
Weaver, J. W. u. a. s. J. G. Frick jr.
Weber, K. u. R. Kostelac, Luminol, Inhibition der Luminolreaktion, Lumineszenz. **R. 148,** 178
—, Z. Prochàzka u. I. Spoljarić, Luminol, Wirkung von Fremdstoffzusatz, Lumineszenz. **R. 148,** 178
Weber, N. u. W. H. Bauer, Aluminiumdilaurat-Toluol-Gele, Fließeigenschaften. **R. 149,** 151
Webster, G. C., Protein, Einflüsse einwertiger Kationen auf den Aminosäureeinbau. **R. 149,** 56
Weeks, L. E., Waschmittel, **B. 149,** 50
Weidel, W. s. G. Koch
Weidenhagen, R., Enzymforschung. **B. 149,** 49
Weil, J. K. u. a. s. A. J. Stirton
Weil, R. M. u. a. s. A. Goodman
Weingaertner, E. s. K. Winnacker
Weltzien, W. u. G. Hauschild, Silikone, 3. Mitt. Untersuchung von Siliziumverlusten. 4. Mitt. Lösungsmittelimprägnierung. **R. 148,** 123, 124
— u. G. Hauschild, Silikone und ihre Anwendung in der Textilveredlung. **R. 148,** 188
Welzel, G. u. a. s. H. Staudinger
Wendt, B. s. M. Ulman
Wente, V. A. u. R. T. Lucas, Filtermaterial aus Glasfasern. **R. 148,** 125
Westlinning, H., Füllstoffe in Kautschuk und Kunststoffen, Struktur. **T. 149,** 130
Westlund, L. E. s. B. G. Malmström
Wheland, G. W., Resonanz in der organischen Chemie. **B. 148,** 87
White, E. F. T. s. C. H. Bamford
White, H. J. s. D. M. Cates
Wichtl, M., Gitaloxin. **R. 148,** 97
Wiedemann, E., Ultrazentrifuge, neue, neue Laboratoriumszentrifugen. **R. 149,** 61
Wiley, R. H. u. S. F. Reed, Sulfostyrole. **R. 149,** 62
— u. S. F. Reed jr., Styrole, sulfonierte. **R. 149,** 162
Wilkins, M. H. F., Desoxyribonukleinsäure und Nukleinprotein, Struktur. **R. 148,** 108
Williamson, G. R. s. S. M. Neale
Willis, H. A. s. R. G. J. Miller
Willson, E. A. u. a. s. S. E. Horne jr.
Wilson, E. A. u. a. s. S. E. Horne jr.
Windle, J. J., Wolle, Sorption von Wasser. **R. 149,** 172
Wineor, W. u. a. s. T. N. Kleinert
Winger, A. G., R. Ferguson u. R. Kunin, Permselektive Membranen, elektroosmotischer Wassertransport. **R. 148,** 94
Winkler, H. G. F., Kristalle, Struktur und Eigenschaften. **B. 148,** 86
Winnacker, K. u. E. Weingaertner, Chemische Technologie. **B. 148,** 86
— u. E. Weingärtner, Chemische Technologie, Bd. 4, Organische Technologie. **B. 149,** 134
Winter, S. S., Polyelektrolyte und Ionenaustauscher-Harze, physikalische Chemie. **R. 148,** 121
— u. Ch. O. Beckmann, Carboxymethyl-Polysaccharide, Struktureinfluß auf das Viskositätsverhalten. **R. 149,** 156
Winterberger, A. R. s. Ch. D. Hurd
Withe, H. J. s. D. M. Cates
Wolf, K., Bestrahlung von Kunststoffen. **T. 149,** 130
Wolf, K. L. u. E. Bischoff, Grenzschicht-Potential, Dioxan-Wasser-Gemische. **O. 149,** 116
Wolff, G. H. u. S. Fallab, Proteine, Cu^{2+}-Bindungsvermögen. **R. 148,** 108
Wolff, I. A. u. a. s. J. W. Sloan
Wolf, K. L. s. K. H. Cuny
Wolf, K. s. H. Thurn
Wolf, O. s. E. Ruska
Wolfram, E. s. A. Buzágh
Wood, H. N. s. A. K. Balls
Wood, M. J. u. a. s. R. Reed
Wood, T., Elektrodialysator. **R. 148,** 117
Woodin, A. M., Feder-Keratin, Struktur und Zusammensetzung von löslichem —. **R. 149,** 157
Woods, H. J., Faserphysik. **B. 148,** 89
Woohsmann, H., Metachromasieproblem. **R. 148,** 179
Work, T. S. s. C. Godin
Wössner, R. H. u. Gunn, Aerosole, Fundamentalprozesse bei der elektrischen Aufladung. **R. 149,** 149
Wright, J. S. u. a. s. E. Sheppard
Wunderly, Ch., Papierelektrophorese, Kontrolle der Anfärbung. **R. 148,** 118
Wyckoff, M. M. u. a. s. H. A. Sober
Wyckoff, R., Kristallstrukturen. **B. 149,** 49

Yadava, K. L., S. K. Bose u. S. Ghosh, Gelierungszeit und Solkonzentration. **O. 149,** 17
Yamafuji, K., Polyeder-Virus, Vorkommen von Desoxyribonuklease. **R. 149,** 157
Yamaguchi, S., Thixotrope Schutzschicht bei Metallen. **W.K. 149,** 125
—, Klebemittel, mit Elektronenbeugung, Untersuchung. **W.K. 148,** 174
Yanko, J. A., Osmometer. **R. 148,** 117
Yayle, M. F., G. Boussier u. J. Tonnelat, Hämoglobin und Haptoglobin, Komplexe. **R. 149,** 52
Yesair, D. W. u. a. s. E. B. Herr
Yoshida, A. u. a. s. M. Rovery
Yphantis, D. A. u. D. F. Waugh, Ultrazentrifuge, Charakterisierung, Theoretisches. **R. 148,** 93
Yumoto, H., Kaltrecken v. Polymeren, II. Quasistatisches Recken. **R. 148,** 121
—, Kaltrecken v. Hochpolymeren, I. Temperaturabhängigkeiten, Erweichungstemperatur. **R. 148,** 121
—, Polycarbamid, quasistatisches Ziehen, Einfluß von Wärmebehandlung. **R. 149,** 166

Zahn, H. u. J. Meienhöfer, Wolle, Brückenreaktion von 1.5-Difluor-2.4-dinitrobenzol. **R. 148,** 123

—, P. Rathgeber, E. Rexroth, R. Krzikalla u. a., Oligomere vom Polyamid- und Polyester-Typ. **R. 148,** 183

—, s. H. Zuber

Zaitlin, M., Tabakmosaikvirusstämme, Trennung durch kontinuierliche Papierelektrophorese. **R. 149,** 168

Zand, R. u. R. B. Mesrobian, Methacrylsäurenitril, durch Ascaridol und Dihydroascaridol initiierte Polymerisation. **R. 148,** 186

Zettlemoyer, A. C. u. a. s. R. R. Myers

Zief, M., G. Brunner u. J. Metzendorf, Dextran, Fraktionierung v. teilweise hydrolysiertem —. **R. 148,** 186

Zilly, W. u. a. s. H. Schuster

Zimm, B. H. u. J. L. Lundberg, Hochpolymere, Sorption von Dämpfen. **R. 149,** 139

Zimmer, K. G. s. I. M. Rosman

Zimmermann, K., Reduktionsglasuren. **T. 148,** 175

Zisman, W. A. s. A. H. Ellison

Zuber, H. u. H. Zahn, Naturseide, elektronenmikroskop. Untersuchungen. **R. 148,** 123

Sach-Register

zur Kolloid-Zeitschrift, Bd. 148 und 149 (1956)

O. = Originalarbeit, **Dk.** = Diskussionsbemerkung, **W.K.** = Wissenschaftliche Kurzberichte, **W.T.S.** = Wissenschaftl.-techn. Sammelbericht, **P.B.** = Patentbericht, **T.** = Tagungsbericht, **B.** = Buchbesprechung, **R.** = Referate, **Berichtig.** = Berichtigung

Die erste, fette Zahl zeigt den Band (**148** oder **149**) an, die zweite die Seitenzahl

Abbau v. Kettenmolekülen, Theorie, Kästner u. Altenburg. **O. 148,** 150
Aconitase, Wirkungsmechanismus, Speyer u. Dickman. **R. 149,** 158
Acrylnitril, radiochemische Polymerisation, Prevot-Bernas u. Sebban-Danon. **R. 149,** 161
—, Polymerisationsgeschwindigkeit, Bamford u. Jenkins. **R. 149,** 161
—, Polymerisation, Dimethylformamid, Onyon. **R. 148,** 113
Actomyosin und Adenosintriphosphat, Wechselwirkung zwischen —, Lichtstreuungsuntersuchungen, Gergely. **R. 149,** 156
—, Synärese, Staib u. Turba. **R. 148,** 107
—, Wechselwirkg. verschied. Nukleosidtriphosphate, Hasselbach. **R. 149,** 56
Actyl-Chymotrypsin, Balls u. Wood. **R. 148,** 106
Adenosin-Triphosphat, Konstitution, Levedahl u. James. **R. 149,** 158
Adsorbierte Farbstoffe, Abhängigkeit der Farbe des Adsorbens, Končar-Djurdjevic u. Planojević. **R. 148,** 180
Adsorption und Desorption an flüssigen Oberflächen, Ter Minassian-Saraga. **R. 149,** 55
— v. Methylchlorsilanen an kristallinem und amorphem Siliziumdioxyd, Stöber. **O. 149,** 39
Aerosole, Nebelkammer für die Zählung, Saunders. **R. 149,** 61
—, Filterung von —, Callily. **R. 149,** 148
—, Fundamentalprozesse bei der elektrischen Aufladung, Wössner u. Gunn. **R. 149,** 149
—, Vermessung flüssiger —. Farlow u. French. **R. 149,** 148
Aerosol-Partikel, Anreicherung, Gegenwart elektrostatischer Felder, Kraemer u. Johnstone. **R. 148,** 102
Agar-Agar, Agarose-Bestandteil, Araki. **R. 149,** 156
—, chemische Konstitution, Araki u. Arai. **R. 149,** 153
Agar-Elektrophorese, Giri. **R. 149,** 166
Aggregation sphärischer Partikel, Hastings, Ovenall u. a. **R. 149,** 147
Aktivitätskoeffizient in der Harzphase, theoretische Behandlung, Sobue u. Tabata. **R. 149,** 171
Aktivkohlen, Bestimmg. d. Oberfläche, Maron, Bobalek u. a. **R. 148,** 99
Alanin, molekulare Größen der Polypeptide, Murakami. **R. 148,** 113
Aldehydgruppen, Oxydierung und quantitative Bestimmung, Schulz, Fauth u. a. **R. 149,** 142
Alginat-Gele, Thixotropie, Sasaki, Miyamoto u. a. **R. 148,** 104
Alkalimetall-Hydrogen-Phosphate, Kondensationsreaktionen, Osterheld u. Markowitz. **R. 149,** 166
Alkali-Zellulose, Strukturänderung, Lauer u. Stark. **R. 149,** 153
Alkaloide, Elektrophorese und Chromatographie, Berkeš-Tomašević u. Kalpakdjijan. **R. 148,** 187
Alkohol-Dehydrogenase, Aminosäurezusammensetzung, Lange. **R. 149,** 57
Alkylsulfat-Seifen, Polymorphie, Prins, J. A. u. W. Prins. **R. 148,** 104
Allyldiglykolkarbonat, Raman-Spektrum, Jeppesen. **R. 148,** 113
α-Chymotrypsinogen, Kristallformen und Molekulargewicht, Bluhm u. Kendrew. **R. 149,** 58
α-Lipoprotein, Pezold. **R. 149,** 159
Aluminiumdilaurat-Toluol-Gele, Fließeigenschaften, Weber u. Bauer. **R. 149,** 151
Aluminiumhydroxyd, Kinetik der Bildung, Marić u. Vidan. **R. 148,** 181
—, Viskositätsänderung der Aluminatlösungen. Iveković, Vrbaški u. a. **R. 148,** 181
Aluminiumhydroxyd-Gel, Diskontinuitäten bei der Adsorption von polybasischen Säuren aus wäßrigen Lösungen, Jain u. Jain. **R. 149,** 150
Ameripol SN, Horne, Kiehl u. a. **R. 149,** 172
Aminosäuren, Bestimmung amino-endständiger — in Proteinen, Waldschmidt-Leitz u. Mindemann. **R. 149,** 62
—, Peptide, Nukleinsäuren, Protein, Spektren, Preiss u. Setlow. **R. 149,** 140
—, Trennung von Anionenaustauschersäulen, Campbell. **R. 149,** 168
Aminosäureübergang in Zellen, Christensen u. Riggs. **R. 149,** 143
Aminostickstoff, synthetische Polypeptide, Bestimmung, Kainz u. Schöller. **R. 149,** 60
Ammoniak, flüssig, Einfluß auf Proteine, Ellenbogen **R. 148,** 107
Amylopektin und Glykogen, statistisches Modell, Erlander u. French. **R. 148,** 183
Amylopektine und Grenzdextrine, Strömungsdoppelbrechung, Stacy u. Foster. **R. 148,** 111
Amylopektinazetat-Trikresylphosphat-Systeme, dielektrische Dispersion, Ferraro u. Maurer. **R. 149,** 151

Amylose, natürliche und synthetische, über Oxyäthylamylose, Husemann u. Reß. **R. 148,** 184
Anelektrolyte, nichtosmotische Aufnahme von Wasser und gelösten —, Bogen. **R. 149,** 144
Anodische Deckschichten auf Aluminium, Untersuchungen der Sekundärstruktur, Skulikidis, Karalis u. Mentojiannis. **O. 149,** 6
Anorganische Chemie, Klemm. **B. 149,** 138
Anorganische Ionen, Extraktion mit organischen Lösungsmitteln, Branica, Bona u. a. **R. 148,** 190
Anorganisch-chemisches Praktikum, Riesenfeld-Remy. **B. 148,** 178
Antigen/Antikörper-Titration, Feinberg. **R. 148,** 119
Antikörper, organospezifische —, Bollag. **R. 149,** 52
Antikörper/Antigen-Reaktion, Najjar u. Fisher. **R. 148,** 98, **R. 149,** 53
Arachin, Wirkung von Harnstoff und Guanidinhydrochlorid, Johnson u. Maismith. **R. 149,** 154
Arsentrisulfid, Untersuchgen. am kolloiden —, I. Dialyse und elektr. Leitfähigkeit, Trivedi u. Patani. **R. 148,** 101
Asbestverstärkungen, Rosato. **R. 149,** 170
Assoziationskolloidelektrolyte, Ladungseffekte bei der Lichtstreuung, Mysels. **R. 148,** 103
Atmosphärische Vorgänge, Einfluß auf die Schutzkolloidreaktion von Agarsolen mit Kongorubin, Markert u. Langhammer. **O. 149,** 119

Bakterien in einer trüben Suspension, a priori-Berechnung der Zahl, Taysum. **R. 149,** 143
Bakterien-Dextrane, thermische Differentialanalyse, Morita. **R. 149,** 154
Bakteriologische Laboratoriumsarbeit, Einführung, Brandenburg. **B. 149,** 136
Baumwollzellulose, Methanolyse und Hydrolyse, Nelson, Segal u. a. **R. 148,** 187
Bentonitdispersionen, rheologisches Verhalten, Barna u. Marschalkó. **R. 149,** 147
Benzol und Tetrachlorkohlenstoff. Rayleighs Verhältnis, Stamm u. Button. **R. 148,** 178
Benzol-Wasser-Grenzfläche, Ausdehnung von Molekülen, adsorbiert, Pilpel. **R. 148,** 99
γ-Benzyl-l-Glutaminat, Blout u. Asadourian. **R. 149,** 163
Bestrahlung von Kunststoffen, Wolf. **T. 149,** 130
Biosynthese von Protein und Nukleinsäure, Cowie u. Walton. **R. 149,** 144
Blatt-Ribonuklease, Chromatographie, Pierpoint. **R. 149,** 168
Blei, elektroanalytische Schnellbestimmung, Jovanović u. Vajgand. **R. 148,** 186
Bleihydroxydkristalle, Wachstumserscheinungen, Takagi. **R. 149,** 141
Block-Mischpolymere, Herstellung, Allen, Downer u. a. **R. 149,** 161
—, tertiäre Amine als Ketten-Überträger zur Synthese von —, Bamford u. White. **R. 149,** 161
Blutkörperchen, Bestimmung der mittleren Dicke, Ponder u. Barreto. **R. 149,** 144
Brooker-Farbstoffe und Kettenmoleküle, Platt. **R. 149,** 141
Bruchvorgang in sphärolitischen Hochpolymeren, Auslösung, Leeuwerick. **W.K. 149,** 123
Buttersäure, molekulare Gleichgewichte, Davies u. Griffiths. **R. 149,** 55

C s. auch Z
Carboxyl-Polymere, Einfluß von Verzweigung auf die Eigenschaften, Fisher u. Kunin. **R. 149,** 158
Carboxylmethyl-Polysaccharide, Struktureinfluß auf das Viskositätsverhalten, Winter u. Beckmann. **R. 149,** 156
ε-Caprolactam, Kinetik der Polykondensation, Barthell. **O. 149,** 34
Carboxymethylcellulose, Grenzflächenverhalten, Stüpel. **R. 149,** 64
Cellulose, Bestimmg. der Carbonylgruppen, Ströle. **R. 148,** 123
— mit schwerem Wasser, Umsetzung.
I. Qualitative Untersuchg. mittels Infrarotspektroskopie.
II. Messg. der absoluten Akzessibilität u. Kristallinität.
III. Quantitative Untersuchg. mittels Infrarotspektroskopie.
Mann u. Marrinan. **R. 148,** 184
—, Säureabbau, Lindgren u. Goliath. **R. 149,** 172
Cellulosefasern, Fixierung des Natriumhydroxyds, Chedin u. Marsaudon. **R. 148,** 123
Charoninschwefelsäure, Chondroitinschwefelsäure, Infrarotspektren, Nankanishi, Takahashi u. a. **R. 149,** 156
Chemie und Reaktionsverhalten des Kollagens, Gustavson. **B. 149,** 132
Chemie, kurzes Handbuch, Koglin. **B. 148,** 85
Chemielaborant, ABC des —, Koehle. **B. 148,** 87
Chemische Technologie, Winnacker u. Weingaertner. **B. 148,** 86, **149,** 134
Chlorophytum comosum, elektronenmikroskopische Beobachtungen an den Chloroplasten, Strugger. **R. 148,** 180
Chloropren, Emulsionspolymerisation, I. Mechanismus, Morton, Cala u. a. **R. 149,** 63
— II. Molekulargewichte, Morton u. Piirma. **R. 149,** 63
Chromatographie, Kinetik der — auf Tonen, Thomas u. Merriam jr. **R. 148,** 92
Chromosom, physik.-chem. Einheit, Darlington. **R. 148,** 96
Chromosome, Gene und makromolekulare Systeme, Schmitt. **R. 148,** 96
Chromoxydsole, I. Elektr. Leitfähigkeit, Trivedi, Bhat u. a. **R. 148,** 101
Chymotripsin, aktives Zentrum, Hartley u. Massey. **R. 149,** 157
—, II. Reaktion mit Fluorodinitrobenzol, Massey u. Hartley. **R. 149,** 159
— und p-Nitrophenylazetat, Mechanismus der Reaktion, Gutfreund u. Sturtevant. **R. 149,** 157
Chymotrypsinogen, abgebaute und noch aktivierbare Formen, Rovery, Yoshida u. a. **R. 149,** 158
Clupein und Salmin, Fraktionierung, Seanes u. Tozer. **R. 149,** 156
Coli-Membran, Koch u. Weidel. **R. 149,** 52
Crotoxin, Fraktionierung und Zusammensetzung, Fraenkel-Conrat u. Singer. **R. 148,** 109
Cyclophorasesystem, Einwirkung, Lang u. Keller. **R. 148,** 96

Dampfadsorption und Benetzung, Beeinflussung mechanischer Festigkeit durch Grenzflächenaktivität von Dämpfen, v. Eichborn. **W.K. 149,** 128

Dauermagnetlegierungen, Gefüge und magnetische Eigenschaften, Biedermann u. Kneller. **R. 149,** 174

Deformation von Hochpolymeren, Frage reversibler thermischer Effekte, Engelter u. Müller. **W.K. 149,** 126

Depolarisation und Intensität, gestreutes Licht, Prins, J. A. u. W. Prins. **R. 149,** 138

Desoxyribonukleinsäure-Lösungen, Einfluß von Harnstoff auf die Viskosität, Conway. **R. 149,** 152

Desoxyribonukleinsäure, Einfluß von Wärme und Röntgenstrahlen, Shooter, Pain u. a. **R. 149,** 152

Desoxyribosenukleinsäure und Nukleinprotein, Struktur, Wilkins. **R. 148,** 108

Desoxyribonukleoproteine, Vendrely, Knobloch u. a. **R. 148,** 110

Desoxyribonukleinsäure, Einflüsse v. Hydratation und p_H-Änderung auf das Ultrarot-Spektrum, Lenormant u. de Loze. **R. 148,** 182

—, Fraktionierung, Shooter u. Butler. **R. 149,** 62

Deutsche Chemiker, Prandtl. **B. 148,** 84

Dextran, Fraktionierung v. teilweise hydrolysiertem —, Zief, Brunner u. a. **R. 148,** 105

Diamine, aliphatische, Umsetzungsprodukte von — mit Formaldehyd, Krässig. **R. 148,** 179

—, aliphatische, Umsetzungen aromatischer Äther-dialdehyde, Krässig u. Greber. **R. 148,** 179

—, aliphatische, Umsetzungen v. Terephthalaldehyd, Krässig u. Greber. **R. 148,** 179

Diatomeenschalen, Hohlraumsysteme mit semipermeablen Wänden, Stosch, v. **R. 148,** 97

Dicarboxy- und Tricarboxyfettsäure, monomolekulare Filme, Hotta u. Isemura. **R. 148,** 99

Dichtegradient-Bestimmung, Herstellung von Rohren, Tung u. Taylor. **R. 149,** 166

Differential-Sedimentation, Hersh u. Schachman. **R. 149,** 51

Diffusion in Multikomponenten-Systemen, Hooyman. **R. 149,** 139

— in ein zylindrisches Enzymsystem, Blum. **R. 149,** 140

Dipeptide, neue Methode zur Untersuchung von Mischungen diastereomerer, Blackburn u. Tetely. **R. 149,** 168

Diphospho-Pyridin-Nukleotide, Isolierung und Eigenschaften, Chaykin, Meinhart u. a. **R. 149,** 152

Diphosphopyridin-Nukleotid, Untersuchung, Ke. **R. 149,** 143

Diphosphopyridin-Nukleotidderivat, enzymatische Umwandlung eines reduzierten —, Meinhart, Chaykin u. a. **R. 149,** 154

Dispersoide, spezifische Oberfläche, Langemann. **R. 149,** 146

Dispersionen, viskosimetrische Analyse, Myers, Miller u. a. **R. 149,** 168

DNP-Peptide, reduktive Spaltung, Ingram. **R. 149,** 57

DNP-Polyvalyl-Proteine, DNP-Peptide, Stracher, Konigsberg u. a. **R. 149,** 58

Dodecyltrimethylammoniumsulfat, Voeks u. Tartar. **R. 148,** 103

Doppel-Helices, Demonstrationsmodell, Person. **R. 149,** 143

Dünne Schichten, Debye-Scherrer-Diagramme, Olbricht u. König. **R. 149,** 146

Dynamics of Living Protoplasm, Heilbrunn. **B. 148,** 177

Eieralbumin, elektrophoretische Untersuchg., Natriumdodecyl-sulfat, Aoki. **R. 149,** 56

Eigen-Viskosität, Gradientenabhängigkeit, Peterlin. **R. 149,** 51

Eigenviskositäten, Harts Methoden, Varadaiah u. Rao. **R. 148,** 93

Einzelalkaloide in Alkaloidgemischen, neue Methode zur Bestimmung, Trabert. **R. 149,** 144

Eisenpartikel, submikronische, Feinstruktur, Watson u. Freeman. **O. 148,** 127

Eiskristalle, Bass u. Magun. **R. 149,** 142

Elastizität und Viskosität kautschukähnlicher Körper, elektronische Apparatur zur Messung, Betticher, Hardung u. a. **O. 148,** 66

Elastomere, Einfluß partiell fluorierter Diester, Cunningham, Taylor u. a. **R. 149,** 171

Elektrisch polarisierte Tröpfchen, Bestätigung der Gleichung der freien Energie. O'Konski u. Gunther. **R. 148,** 101

Elektrodenprozesse, Einfluß von oberflächenaktiven Substanzen auf — bei der oszillographischen Polarographie, Imai u. Chaki. **R. 149,** 149

Elektrodialysator, Wood. **R. 148,** 117

Elektrokinetische Potentiale, Hurd u. Hackermann. **R. 149,** 147

Elektrolytfällung, Kinetik, Nielsen. **R. 148,** 102

Elektronenaustausch-Polymere, Luttinger u. Cassidy. **R. 149,** 163

Elektronenmikroskop, Ruska u. Wolff. **R. 148,** 118

—, Objektivapertur, Astigmatismus und Auflösungsvermögen, Hibi u. Takahashi. **R. 149,** 166

Elektronenmikroskopie, Nixon. **R. 149,** 167

Elektronen-Mikroskopie und -Beugung, Verwendung von Petroläther. Boult. **R. 148,** 119

Elektronenphysik, Ionenphysik und Übermikroskopie, Tabellen, Ardenne. **B. 149,** 50

Elektronen-Spektrograph für metallphysikalische Untersuchungen, Dietrich, Dücker u. a. **R. 149,** 174

Elektroosmose auf Glasfaser-Filterpapier, Bermes u. McDonald. **R. 149,** 167

Elektrophorese-Zellen, zur Bestimmung von markierten Proteinfraktionen, Hein, Cregg u. a. **R. 148,** 117

Elementar-Analyse, Rechentafeln zur chemischen —, Krzikalla. **B. 148,** 89

Email, Bestimmung der Porigkeit, Halen. **R. 148,** 189

Emissionsspektren, Grundlagen für die direkte Auswertung, Lüscher. **B. 149,** 138

Emulgatore, Löslichkeit nichtionisierter —, Maclay. **R. 149,** 149

—, fein zerteilte Festkörper, basische Metallsalze, Mukerjee u. Srivastava. **O. 149,** 35

Emulsionspolymerisation, elektronenmikroskopische Untersuchung, Bradford, Vanderhoff u. a. **R. 149,** 169

Enolase, Wechselwirkung aktivierender Metall-Ionen. Malmström u. Westlund. **R. 148,** 108

Enzephalomyokarditis-Virus, chromatographische Reinigung, Käckell. **R. 149,** 169

Enzyme durch Lipoproteine, Inhibierung, Bornstein. **R. 149,** 144

— und Proteine, Adsorption auf Kaolinit, McLaren u. Estermann. **R. 148,** 108

Enzymforschung, Weidenhagen. **B. 149,** 49

Enzymoide Eigenschaften von Lysozym-Methylester, Frieden. **R. 149,** 143

Enzymreaktionen, p_H-Einfluß auf die Geschwindigkeit. Teil 4. Die Hydrolyse von Methylhydrozimtat, Laidler u. Barnard. **R. 149,** 151

Epoxydharze, Megson. **R. 149,** 62

Eötvös-Konstante, thermodynamische Interpretation, Palit. **R. 149,** 58

Ernährung der Pflanzen, Kondensationsprodukte von Harnstoff und Formaldehyd als Stickstoffquelle, Schmalfuss u. Michael. **R. 148,** 124

Erweichungsbereiche, Mischpolymerisate, Polymerisatgemische und Pfropfpolymerisate, Ecker. **T. 149,** 130

Ester und Äther, teilweise fluorierte —, Faurote, Henderson u. a. **R. 148,** 189

Experimentelle Einführung in die Chemie, v. Antropoff. **B. 149,** 132

F-Aktin durch Beugung von Röntgenstrahlen, Cohen. **R. 149,** 158

—, isoelektrische Punkte von normalem und depolymerisiertem —, Debain. **R. 149,** 157

Färberei und textilchemische Untersuchungen, Heermann-Agster. **B. 148,** 177

Färbe-Prozeß, I. Theorie des Färbegleichgewichtes, Nakgaki. **R. 148,** 125

Farbstoff-Film, Käufer u. Scheibe. **R. 149,** 53

Fasern aus Mischungen von Polymeren, Herstellung und Eigenschaften, I. Fasern aus Polyakrilnitril und Zelluloseacetat, II. Fasern aus Polyakrilnitril und Zellulose, Cates u. Withe. **R. 148,** 188

—, synthetische, Anwendung des Elektronenmikroskopes, Scott u. Ferguson. **R. 148,** 188

—, viskoelastische, Akutowicz. **R. 149,** 63

—, Herstellung von — aus kleinen Mengen von Proteinlösungen, Human. **R. 149,** 172

— aus synthetischen Hochpolymeren, Fachkonferenz. Deutsch. Akademie der Wissenschaften. **B. 149,** 137

Faserbildende Polymere, Spannungs-Relaxation und Verhalten bei periodischer Vibration, Price, McIntyre u. a. **R. 148,** 188

Faserphysik, Woods. **B. 148,** 89

Faserproteine, Ultrarot-Dichroismus, Fraser. **R. 148,** 109

Feder-Keratin, Struktur, Krimm u. Schor. **R. 149,** 155

—, Struktur und Zusammensetzung von löslichem —, Woodin. **R. 149,** 157

Feinstruktur-Untersuchungen an künstlichen Zellulosefasern, Kast. **B. 149,** 137

Feinzerkleinerung, Kiesskalt. **R. 149,** 176

Ferulasäure, papierchromatographischer Nachweis, Börner. **R. 148,** 97

Festkörperpolymerisation, Lawton, Grubb u. a. **R. 149,** 50

Fette, ihre Chemie und Biochemie, Deuel, jr. **B. 148,** 176

Fettsäuren, adsorbierte Filme, Bigelow u. Brockway. **R. 148,** 99

Feuchtigkeitsmeßgerät, Gaegauf. **R. 149,** 62

Feuerfeste Erzeugnisse, Porengrößenverteilung, Konopicky u. Lohre. **R. 149,** 174

Feuerfliegen-Luziferase, Green u. McElroy. **R. 148,** 106

Fibrinogen, Acetylierung, Caspary. **R. 148,** 109

—, Einfluß von Heparin auf die Polymerisation, Sheppard, Imperante u. a. **R. 148,** 99

—, elektrische Doppelbrechung, Billick u. Ferry. **R. 149,** 57

—, Peptidmaterial, Fraktionierung, Bettelheim. **R. 148,** 96

Filme, Bestimmung der Dicke von dünnen — durch Strahlenbündel-Interferenz, Weaver u. Benjamin. **R. 149,** 167

— von Polymeren, Lichtstreuung von Polyäthylen, Keane u. Stein. **R. 149,** 162

— von Vinylisobutyläther, Scheibe u. Schuller.

Filtermaterial aus Glasfasern, Wente u. Lucas. **R. 148,** 125

Flavoprotein-Katalyse, Beinert. **R. 149,** 143

Fließtheorie von Free und Eyring, Maron u. Pierce. **R. 148,** 102

Flotation, Cooke u. Talbot. **R. 148,** 190

—, Grundlagen, Sutherland u. Wark. **B. 149,** 135

Fraktionierung, Fibrinogen, Peptidmaterial, Bettelheim. **R. 148,** 96

Füllstoffe in Kautschuk und Kunststoffen, Struktur, Westlinning. **T. 149,** 130

Gamma-Globulin, Einfluß von Cortison, Snell u. Nicol. **R. 148,** 98

Gasdispergierung in Flüssigkeiten, Siemes u. Günther. **R. 149,** 148

Geflügelpest, lösliches Antigen, Schäfer, Mank u. a. **R. 149,** 52

Gefrierpunktserniedrigung, normale und anomale, Kuhn u. Majer. **R. 149,** 50

Gefriertrocknung, Grundriß, Neumann. **B. 148,** 91

Gelatine, sauer-basisches Verhalten, Combet. **R. 148,** 183

— mit Methanol und Thionylchlorid, spezifische Veresterung der Carboxylgruppen, Bello. **R. 149,** 159

Gelatine-Filme, Herstellung, Coleman, Tarkow u. a. **R. 148,** 107

Gelatine-Gele, Einfluß optischer Isomeren auf den Schmelzpunkt, Bello u. Vinograd. **R. 149,** 156

Gelatine-Molekül, Wechselwirkung mit oberflächenaktiven Ionen, Tamaki u. Tamamushi. **R. 148,** 110

Gelierungszeit und Solkonzentration, Yadava, Bose u. Ghosh. **O. 149,** 17

Gemüsepektine, Kennzeichnung, Lehmann u. Nieschalk. **R. 149,** 173

Gesamtprotein der Milch, Schnellmethode zur Bestimmung, Udy. **R. 149,** 168

Gestalt großer Moleküle, Kuhn. **B. 149,** 48
Getreide und Getreideprodukte, Anwendung ionisierender Strahlen, Kuprianoff. **T. 148,** 174
Gewebe, Ausrüstung synthetischer —, Cooke u. Roth. **R. 148,** 189
Gewebsschnitte, Analyse, Lindner. **R. 148,** 180
Gießereisande, Einfluß der Körnung auf die Verdichtungsfähigkeit, Hofmann. **R. 149,** 176
Gießverfahren, Bedeutung der Oberflächenspannung, Salmang. **R. 148,** 124
Gitaloxin, Wichtl. **R. 148,** 97
Glaskörper, Hyaluronsäure, Varga. **R. 148,** 112
Glasstruktur, Einführung in die Grundlagen, Flörke, Lehnert u. a. **R. 149,** 174
γ-Glutamylpeptide, Kondensation von — mit Thiocyanat, Haurowitz u. Horowitz. **R. 149,** 155
Glykogen in Leber und Muskel, Bestimmung, Carroli, Longley. **R. 149,** 168
Gmelins Handbuch, Calcium. **B. 148,** 85
Gold, rekristallisiert, Köster, Bangert u. a. **R. 149,** 175
Grenzfläche Paraffinöl-Elektrolytlösung, Grenzflächenspannung und elektrokinetisches Potential, v. Stackelberg u. Hübschke. **R. 148,** 100
Grenzflächeneruptionen, Kroepelin u. Neumann. **R. 149,** 146
Grenzschicht-Potential, Dioxan-Wasser-Gemische, Wolf u. Bischoff. **O. 149,** 116
Grenzviskositätszahl, Langhammer u. Richter. **R. 148,** 93
Gummichemikalien, van Alphen, Schönlau u. a. **B. 149,** 137
Gummi-Latex, elektrochemische Aspekte, Roy. **R. 149,** 146
Gummilatex, Fließverhalten von synthetischer —, Maron u. Belner. **R. 148,** 122
Gummimembran, Thermoosmose, Bearman u. Koenig. **R. 148,** 92

Haftfähigkeit von Flüssigkeiten an festen Körpern mit der Abreißwinkelmethode, Buzágh u. Wolfram. **W.K. 149,** 125
Hämoglobin, Aminosäuren-Zusammensetzung, Jonxis, Huisman u. a. **R. 148,** 107
— und Haptoglobin, Komplexe, Yayle, Boussier u. a. **R. 149,** 52
—, Heterogenität, Prins u. Huisman. **R. 149,** 52
— E, chromatographisches Verhalten, Prins u. Huisman. **R. 148,** 183
Hämoglobine, Sulfhydrylgruppen, Hommes, Santema-Drinkwaard u. a. **R. 149,** 153
Handbuch der anorganischen Chemie, Gmelin **B. 149,** 137
Harnstoff resp. Thioharnstoff-Formaldehyd-Kondensate, Konstitution, Staudinger, Krässig u. a. **R. 148,** 185
Hart's Methoden, Eigenviskositäten, Varadaiah u. Rao. **R. 148,** 93
Harzmembrane, Fujimoto. **R. 148,** 121
Haufwerke, feuchte, Batel. **R. 148,** 190
Heißchromatographie, Meier u. Fletschinger. **R. 148,** 186
Herz, elektronenmikroskopische Untersuchungen, Kisch. **R. 148,** 97
Heparin, enzymatischer Abbau, Korn u. Payza. **R. 149,** 155
Heterogene Katalyse, Geschwindigkeits-Potenzgesetz, Kwan. **R. 149,** 147
Histamin, Böhmer u. Giersberg. **R. 149,** 145
Hochpolymere, die Physik, Ordnungszustände und Umwandlungserscheinungen in festen hochpolymeren Stoffen, Stuart. **B. 148,** 84
—, Sorption von Dämpfen, Zimm u. Lundberg. **R. 149,** 139
—, Thermodynamik der Kristallisation, Mandelkern, Quinn jr. u. a. **R. 149,** 154
Hyaluron-Komplex, Protein, Curtain. **R. 149,** 53
Hyaluron-Säure, Rowen, Brunish u. a. **R. 148,** 109
Hydratation kolloider Kieselsäurepartikel, Iler u. Dalton. **R. 149,** 147
Hydrothermale Vorgänge, Katsurai u. Kitahara. **O. 148,** 155

Immunochemische Analyse, Salvinien. **R. 148,** 99
Influenza-Virus, Einfluß der Ribonuklease auf die Multiplikation, Le Clerc. **R. 148,** 98
Influenza-Virus-Partikel, Zuckerkomponente, Ada u. Gottschalk. **R. 148,** 109
Insulin, Biosynthese, Light u. Simpson. **R. 149,** 59
—, Konstitution, Grassmann, Strobel u. a. **R. 149,** 57
—, Reaktionsprodukte, Bischoff u. Bakhtiar. **R. 149,** 59
Ion Exchange Technology, Nachod. **B. 148,** 177
Ionenaustauscher, Helfferich. **T. 149,** 130
Ionenaustauscherharze, Modell, Harris u. Rice. **R. 149,** 170
—, Titration, Kapazität und Quellung, Gregor, Hamilton u. a. **R. 149,** 162
Ionenaustauschermembrane, Stewart u. Graydon. **R. 149,** 62
— zur Messung von Aktivitätskoeffizienten starker Elektrolyte, Kahlweit. **R. 148,** 122
Ionenaustausch-Membrane, Herstellung und Charakterisierung, Frilette. **R. 149,** 169
Isotaktische Polymere, Natta. **T. 149,** 129
— —, stereospezifische Katalysen, Natta. **R. 149,** 56

Kalkseifendispergierung, Becher. **R. 148,** 190
Kalorimetrische Methoden, Roth u. Becker. **B. 149,** 134
— —, zur Bestimmung chemischer Reaktionswärmen, Roth. **B. 148,** 178
Kalt-Recken von Hochpolymeren, I. Temperaturabhängigkeiten, Erweichungstemperatur, Yumoto. **R. 148,** 121
— von Polymeren, II. quasistatisches Recken, Yumoto. **R. 148,** 121
Kaninchen-γ-Globulin, Askonas, Humphrey u. a. **R. 149,** 53
Kaoline, rehydratisiert, Dietzel u. Dekhne. **T. 148,** 175
Kaolinschlämmung, Bedeutung rotierender Strömungen, Travinski. **R. 148,** 189

Katalysatore und Mischkatalysatore, Rienäcker. **B. 148,** 177

Kationen, Trennung mittels der Papierchromatographie, Stefanović, Janjić u. a. **R. 148,** 186

Kationenaustausch-Gleichgewichte, Bonner u. Livingston. **R. 148,** 100

Kationenaustausch-Selektivitäten, thermodynamische Berechnung, Myers u. Boyd. **R. 149,** 62

Kationenaustauscherteilchen, elektrophoretische Untersuchungen, Kramer u. Freise. **R. 148,** 100

Kationische Seifen, spektrophotometrische Methode, Few u. Ottewill. **R. 148,** 126

Kautschuk, chloriert, Ultrarot-Untersuchungen. Ramakrishnan, Dasgupta u. a. **R. 148,** 122

—, Sorption von Wasser, Tester. **R. 149,** 63

Kautschuk-Vulkanisate, Bestimmung des Vernetzungsgrades, Moore u. Watson. **R. 148,** 122

Kautschuk, UR-spektroskopische Untersuchungen an zykliertem — und chloriertem zyklisiertem —, Ramakrishnan, Dasgupta u. a. **R. 149,** 171

—, Wissenschaft und Technologie, Le Bras. **B. 149,** 138

Keramik, Technologie, Liebscher. **B. 149,** 138

— und Zemente, Mikroskopie der —, Insley u. Fréchette. **B. 148,** 91

Keramische Formgebung, Packungsdichte, Haase u. Lange. **R. 149,** 64

— Massen, Bildsamkeit plastischer —, Haase. **T. 148,** 175

— Öfen, ölgefeuert, Lechner. **T. 148,** 175

— Rohstoffe, Geologie und Technologie, Stegmüller. **T. 148,** 175

— Schlicker, Vorgänge beim Wasserentzug, I. Diffusionstheorie, II. Berechnung der Diffusionskoeffizienten, III. Eindringen des Schlickwassers, IV. Röntgenographischer Nachweis der Scherbentextur, Dietzel u. Mostetzky. **R. 148,** 125

— Werkstoffe, Wärmeleitfähigkeit, Klasse. **T. 148,** 175

Ketteneffekt, Analogon zur Enzymwirkung, Ballar u. Bamford. **R. 148,** 110

Kettenmoleküle, Abbau, Simha. **R. 149,** 141

Kieselsäure, Einfluß des p_H-Wertes auf die Polymerisation, Goto. **R. 149,** 148

Kieselsäuresole, Untersuchungen über die Gelbildung, Einflüsse von Kationen und Anionen, Sen u. Gosh. **R. 149,** 56

Kinetik der Aconitase-Inhibierung und Aktivierung, Herr, Sumner u. a. **R. 149,** 143

Klebemittel mit Elektronenbeugung, Untersuchung, Yamaguchi. **W.K. 148,** 174

Kleinwinkelstreuung der Zellulose, Kratky u. Porod. **R. 148,** 117

Koagulation von Eisenhydroxyd, langsame, Bhattacharya. **O. 148,** 136

— von lyophoben Solen, Nachprüfung einer neuen Gleichung, Bhattacharya u. Bhattacharya. **R. 148,** 102

— von Kolloiden, turbulent, Frisch. **R. 149,** 147

Koagulationszeit, Beziehung zwischen — und der Elektrolytkonzentration, Preußisch-Blau-Sol, Bhattacharya u. Kumar. **O. 148,** 140

—, Zusammenhang zwischen Elektrolytkonzentration, Bhattacharya. **R. 148,** 102

Kohle, Sieben feuchter —, Schlebusch. **R. 149,** 175

Kohlen, bituminöse, Salpetersäure-Oxydation, Kinney u. Ockert. **R. 148,** 125

Kohlenstoffstahl, Korrosions- und Hitzebeständigkeit, Köhler. **R. 148,** 125

Kollagen-Fibrille, Helix-Natur, Reed, Wood u. a. **R. 148,** 106

Kollagen, Struktur, Ramachandran. **R. 148,** 108

Kolloide und ihr Verhalten, Rideal. **R. 148,** 91

—, Unterscheidung und Nachweis, Benk. **R. 148,** 119

— Lösungen, Brechungsindex, Chou u. Kerker. **R. 148,** 102

— und Grenzflächen-Verhalten, Milligan u. Mill. **R. 149,** 138

Kolorimetrische Analyse, Lange. **B. 149,** 50

Komplex-Coacervate, Zwei-Komponenten-Systeme, Thermodynamische Berechnungen, II., III., Voorn. **R. 148,** 178, 179

Komplex-Koazervation, allgem. theoret. Betrachtungen, Voorn. **R. 148,** 94

Komplexe Systeme, Grenzen bei Sedimentation und Elektrophorese, Gilbert u. Jenkins. **R. 148,** 178

Konalbumin und Lysozym, Wechselwirkung, Ehrenpreis u. Warner. **R. 148,** 106

—, Modifizierung, Phelps u. Cann. **R. 148,** 106

Kondensation eines Dampfes, unter besonderer Berücksichtigung von Atomexplosionen, Stewart. **R. 149,** 149

Konduktometrische Maßanalyse, Einführung, Ilschner u. Slevogt. **B. 148,** 91

Korn-Amylopektin und β-Amylase-Grenzdextrin, Lichtstreuungsuntersuchung, Stacy u. Foster. **R. 148,** 182

Korngrößen, Struktur, Abbau von Kristalloberflächen, Votava. **R. 149,** 174

Korngrößenverteilungen, Fehlermöglichkeiten bei der Bestimmung, Batel. **R. 148,** 120

Korngrößenverteilung — Porengrößenverteilung, Konopicky. **T. 148,** 175

Korrosionsprüfkammer, Kurzzeitprüfungen, Hess. **R. 149,** 175

Korund, elektrokinetische Eigenschaften und Oberflächenreaktionen, O'Connor, Johansen u. a. **R. 148,** 101

Kristalle, Struktur und Eigenschaften, Winkler. **B. 148,** 88

Kristallisierte Enzyme, Molekulargewichte, Keller, Lowry u. a. **R. 148,** 111

— —, Molekulargewichte, Taylor u. Lowry. **R. 148,** 111

Kristallographie, Einführung, Kleber. **B. 148,** 177

Kristallstrukturen, Wyckoff. **B. 149,** 49

Kristallwachstum, Verteilung der Elemente, Devore. **R. 148,** 94

Kugelschnitte, Größenverteilung, Lenz. **R. 149,** 145

Kunstfaser-Zellstoffe, Fraktionierungen laugenlöslicher Anteile, Kleinert, Moessmer u. a. **R. 148,** 123

Kunststoffe, dynamisch-elastisches Verhalten, Becker u. Oberst. **O. 148,** 6

— und Kautschuk, Physik der Hochpolymeren, Krum. **T. 149,** 129

—, Metallbeschichtung, Schulz. **R. 149,** 176

—, Reißfestigkeit, Gruntfest. **R. 149,** 170

Lackpigmente, Untersuchungen über die Benetzung, v. Stackelberg u. Frangen. **R. 148,** 126

β-Lactoglobulin, Wechselwirkung zwischen n-Octylbenzol-p-Sulfonat, Hill u. Briggs. **R. 148,** 183

Langperioden-Interferenzen, Hochpolymeren, Kiessig. **T. 149,** 131

Lanthioninbildung aus Wolle und Cystin, Schöberl u. Wagner. **R. 149,** 57

Latex, Einfluß von Methylzellulose auf die Elektrolyt-Stabilität, Saunders u. Sanders. **R. 149,** 148

Laugen, Klärung der — die durch das Auslaugen der Antimonerze mittels Natriumsulfid erhalten werden, Ivković u. Petronić. **R. 148,** 190

Lebensmittelchemie, Einführung in die —, Beythien u. Heimann. **B. 148,** 90

Leber-Katalase, III. Isolierung der Katalase aus den Mitochondrium-Fraktionen, Greenfield u. Price. **R. 149,** 159

Leber-Milchsäure-Dehydrogenase, Natriumsulfid-Inhibierung, Terayama u. Vestling. **R. 149,** 157

Lederinstitut Freiberg/Sa., Gesammelte Abhandlungen, Deutsches Lederinstitut. **B. 149,** 137

Lehrbuch der Agrikulturchemie und Bodenkunde, Scheffer u. Schachtschabel. **B. 149,** 137

— der organischen Chemie, Langenbeck. **B. 149,** 134

Leiterstrukturen, visko-elastische Systeme, Gross u. Fuoss. **R. 148,** 93

Leitfähigkeit von isolierenden Kunststoffen während der Einwirkung ionisierender Strahlung, Rosman u. Zimmer. **R. 148,** 116

Lichtstreuung von Gelatine, Stainsby. **R. 148,** 117

— von geknäuelten Makromolekülen, Peterlin. **R. 149,** 51

Lichtzerstreuung hochmolekularer Stoffe, Bestimmung thermodynamischer Daten aus der Temperaturabhängigkeit, Cantow. **R. 148,** 93

—, Einfluß der Anisotropie von sphärolitischen Kristallen, Goldstein. **R. 149,** 138

Liebig, Justus von, von Dechend. **B. 149,** 48

Liesegang-Phänomen, Struktur des Gel-Mediums, Packter. **R. 148,** 104

—, Zusatz von Stabilisierungsmitteln, Packter. **R. 148,** 104

Liesegangsche Ringe, Glaspulver, Manley u. Stern. **R. 148,** 104

Lignin, Freudenberg. **R. 148,** 114

Linear viskoelastisches Verhalten isotropen Materials I, Schwarzl. **O. 148,** 47

Lipoproteide des Serums mittels präparativer Elektrophoresemethoden, Differenzierung, Dietrich. **R. 149,** 167

Lipoproteine des Serums, spezifisches Brechungsinkrement, Hanig u. Shainoff. **R. 148,** 106

—, spezifisches Brechungsinkrement, Hanig u. Shainoff. **R. 148,** 183

Lithiumstearat-Schmieren, kolloide Struktur, Vold. **R. 149,** 148

Lokalanästhetische Wirksamkeit, Sekera u. Vrba-Brno. **R. 149,** 145

Luminol, Inhibition der Luminolreaktion, Lumineszenz, Weber u. Kostellac. **R. 148,** 178

—, Wirkung von Fremdstoffzusatz, Lumineszenz, Weber, Prochàzka u. a. **R. 148,** 178

Lysinpeptide, Hydrolyse und Transpeptidation, Levin, Berger u. a. **R. 149,** 141

Lysozym, irreversible Inaktivierung, Feeney, MacDonnell u. a. **R. 148,** 107

Lysyl-Lysin-Äthylester, Watson. **R. 149,** 59

Magnesium, Calzium, Strontium und Barium, Trennung mittels Papierchromatographie, Stefanović u. Janjić. **R. 148,** 186

Makromolekulare Chemie, Kern. **R. 148,** 91

Makromolekulare, internationales Symposion. **B. 149,** 136

— Polyelektrolyte, Elemente der thermodynamischen Theorie, Marmasse. **R. 149,** 139

Makromoleküle, Absorption von Ultraschall, Cerf u. Laville. **R. 148,** 92

Mehrschichtenadsorption, Adsorption an Glas bei hohen relativen Drucken, Garbatzki u. Folman. **R. 149,** 146

Membranfilter, elektronenmikroskopische Untersuchungen, Kanig u. D'Ans. **O. 149,** 1

Membrane mit idealer Ionenselektivität, Dray u. Sollner. **R. 149,** 140

Menadion, Reaktion, Canady u. Roe. **R. 149,** 169

Metachromasieproblem, Woohsmann. **R. 148,** 179

Metalle, Verhalten im Organismus, Catsch. **R. 149,** 144

Metallionen, Chelatbildung, I. und II., Datta u. Rabin. **R. 149,** 142

—, Chelatbildung, III., Rabin. **R. 149,** 142

Metall-Polyelektrolyt-Komplexe, Gregor, Luttinger u. a. **R. 149,** 163

Metall-Verbindungen aus Kunstharze, Meyerhans. **R. 149,** 175

Methacrylnitril, Polymerisation, Grassie u. Vance. **R. 148,** 185

Methacrylsäureester-Alkylpolymethacrylate, Grenzviskositäten und Polymerisationsgeschwindigkeiten, Lal u. Green. **R. 149,** 160

Methacrylsäureharze, Selektivitätskoeffiziente, Gregor, Hamilton u. a. **R. 148,** 121

Methacrylsäurenitril, durch Ascaridol und Dihydroascaridol initiierte Polymerisation, Zand u. Mesrobian. **R. 148,** 186

Methorik der Fällungserscheinungen, gegenseitiger Einfluß der Silberhalogenide, Černicki u. Težak. **R. 148,** 181

o-Methylisouronsulfat, Bello. **R. 148,** 94

Methylmethacrylat und Styrol, Einfluß der Diffusion bei der Polymerisation, Robertson. **R. 149,** 61

Methyl-Silikonsäure, Gele, Hurd u. Winterberger. **R. 148,** 104

Mikrostruktur im Eis, Ursprung, Gentile u. Drost-Hansen. **R. 149,** 143

Mikrotröpfchen, Verdampfungsgeschwindigkeit bei Gegenwart unlöslicher monomolekularer Filme, Bradley. **R. 148,** 100

Mikrowellenphysik, Einführung, Klages. **B. 148,** 91

Mischapparat, Beers. **R. 148,** 117

Mizellbildung, Einfluß der Temperatur, Kitahara. **R. 148,** 103

Molekulargewichte aus Viskositäts- und Diffusionsdaten, Berechnung, Polson. **R. 149,** 167

Molekulargewichtsbestimmung, Verwendung gasförmiger Lösungsmittel bei der — nach Signers isothermer Destillationsmethode, Sims. **R. 149,** 166

Monochromator für Röntgenstrahlen, Chipman. **R. 148,** 117

Monomolekulare Filme, Übertragung auf feste Träger, Schacht, Scheibe u. a. **R. 149,** 54

— Schichten, hydrophobe, O'Connor u. Sanders. **R. 148,** 180

Monoschichten linearer Makromoleküle, Frisch u. Simha. **R. 149,** 141

Montmorillonit, mikroskopisches Untersuchungsverfahren, Vahl. **R. 149,** 64

Montmorillonite, Quellung organophiler —, Greene-Kelly. **R. 149,** 55

Montmorillonit-Komplexe, Greene-Kelly. **R. 149,** 141

Montmorillonit-Öl-Gele, Bildung, Damerell. **R. 148,** 104

Mucopolysaccharide, Hyaluronidase-Aktivität, Di Ferrante. **R. 149,** 169

Mucoprotein mit starkwirkendem Intrinsic-Faktor, Latner, Merrills u. a. **R. 149,** 152

Mucoproteine, Bestimmung der Zuckerkomponente, Gottschalk u. Ada. **R. 148,** 118

Myoglobine aus Pferdeherzextrakten, Boardmen u. Adair. **R. 149,** 154

Myosin, Aufspaltung, Snellman. **R. 149,** 157

—, Dissoziation von — durch Hitzekoagulation, Locker. **R. 149,** 153

Natrium-Chondroitin-Sulfat, Molekulargewicht, Mathews. **R. 148,** 111

Natrium-Desoxyribose-Nukleat, nichtwäßrige Lösungen, Geiduscheck u. Gray. **R. 148,** 107

Natriumdodecylsulfat, Mizellbildungswärme, Goddard u. Benson. **R. 149,** 55

—, Wechselwirkung zwischen Chinolinhydrochlorid, Phillips. **R. 148,** 100

—, Wechselwirkung mit Legumin, Brand u. Johnson. **R. 148,** 105

Natriumlaurat-Lösungen, Einfluß langkettiger Alkohole auf die Eigenschaften, kritische Mizellbildungskonzentration, Harva. **R. 148,** 182

—, Einfluß langkettiger Alkohole auf die Eigenschaften, Oberflächenspannung, Harva. **R. 148,** 181

Natriumoleat, Solubilisation von Butanol-1 und von 3-Methylbutanol, Einfluß von Ölsäure und von Natriumhydroxyd. Bosen u. Mehrothra. **R. 149,** 150

Natriumoleat- und stearatgele in einigen organischen Lösungsmitteln, Erstarren von —. Teil I. Erstarrungstemperatur und -zeit. Teil II. Abkühlungskurven von Seife-Lösungsmittel-Systemen. Deshpande u. Buch. **R. 149,** 151

Naturseide, elektronenmikroskopische Untersuchungen, Zuber u. Zahn. **R. 148,** 123

Nervenmembrane, Durchlässigkeit der — für Wasserstoffionen, Meves u. Nettler. **R. 148,** 97

Nichtäquivalente Mischungen. Pinner. **R. 149,** 138

Ninhydrin, Hydroxyprolin und Prolin, Reaktion, Clarkson. **R. 148,** 119

4-(p-nitrophenyl-azo)-S-hydroxychinolin, Ramaiah u. Sundararaman. **R. 148,** 93

N-Poly-Radikale, makromolekulare stabile freie —, Hanglein u. Boysen. **R. 148,** 186

Nukleinsäure, Wechselwirkung der Aminoacridine, Peacocke u. Skerrett. **R. 148,** 111

Nukleoproteine durch eine analytische Methode. Ermittlung der Natur. Knobloch u. Vendrely, **R. 149,** 167

Nucleinsäurestoffwechsel, Wirkg. der Röntgen- u. Gammastrahlung. Ord u. Stocken. **R. 149,** 144

Nylon-6, V. Mechanisches Verhalten und Strukturen, Oberflächenfilme. Inokuchi. **R. 149,** 162

Oberflächenaktive Moleküle an Grenzflächen, Nakagaki u. Iida. **R. 148,** 100

— Stoffe, Diffusion von Kohlenwasserstoffen, Alkoholen und Estern, Okuyama. **R. 148,** 103

Oberflächenaktivität, organische Flüssigkeit. Ellison u. Zisman. **R. 149,** 146

Oberflächenfilme, monomere — von Hochpolymeren, Jaffe. **R. 149,** 55

— von Proteinen, monomolekulare, Benhamou. **R. 149,** 54

— von Proteinen, monomolekulare, Hämoglobinabkömmlinge, Benhamou. **R. 149,** 54

Oberflächenspannung, Präzisierung der Blasendruckmethode, Cuny u. Wolf. **R. 148,** 92

—, Temperaturvariation als Problem des freien Volumens. Mitra u. Chakravarty. **R. 149,** 146

Oberflächenüberzüge, Glyceride Öle, Tess u. Dannenberg. **R. 148,** 189

Öle, Chemie polymerisierter —. VI. Die Molekulargewichtsverteilung thermisch polymerisierter Öle. Hoeve u. Sutton. **R. 149,** 176

Olefine mit Äthylenoxyd, Mischpolymerisation, Hauptschein u. Lesser. **R. 148,** 114

Ölemulsionströpfchen in Elektrolytlösungen, Versuche zur elektrophoret. Beweglichkeit, v. Stackelberg u. Heindze. **R. 148,** 101

Oligomere vom Polyamid- und Polyester-Typ, Zahn, Rathgeber u. a. **R. 148,** 183

H. van Olphens Arbeit, Antwort auf E. A. Hausers Kritik, Olphen. **O. 149,** 47

Ordnungszustände der Materie, Rolle der —, spezifisch biologische Vorgänge, Jäger. **W.K. 148,** 82

Organic Chemistry, Steric Effects. Newman. **B. 149,** 138

— Compounds, Determination. Stone. **R. 149,** 138

Organische Säuren, Papierchromatographie. Bharucha u. Joshi. **R. 149,** 144

Osmometer, Yanko. **R. 148,** 117

—, schnell messende, Meyerhoff. **R. 149,** 61

Osmose, Duclaux u. Cohn. **R. 148,** 92

Ovalbumin, photo-angeregtes —, metastabile Zustände. Grossweiner. **R. 149,** 155

Ozon, Reaktion, Kautschuk, Kendall u. Mann. **R. 149,** 63

Papain, Cysteinsäure und Cysteinsäure-Peptide, Kimmel, Thompson u. a. **R. 148,** 112

Papierchromatogramme und -elektropherogramme, polychrome Sichtbarmachung, Barollier, Heilmann u. a. **R. 148,** 118

Papierchromatographie, identisches Verhalten einiger Peptide und Aminosäuren, Deane u. Truter. **R. 148,** 119

—, Kleinkammer. Oertel. **R. 149,** 166

—, Substanzwechselwirkung. Beck u. Ebry. **R. 149,** 169

Papierelektrophorese, Elutionsapparatur. Lewis. **R. 149,** 167
—, Kontrolle der Anfärbung, Wunderly. **R. 148,** 118
Paraffinkettensalze, mizellare Molekulargewichte, Tartar u. Lelong. **R. 148,** 104
—, Struktur der Mizellen, Tartar. **R. 148,** 103
Pektin, gleichzeitige Gewinnung von Fasern, Henglein u. Leicht. **R. 148,** 123
Pepsin-Molekül, Struktur des oberflächendenaturierten —, Imahori. **R. 148,** 111
Peptid, Melanophoren-stimulierendes. Harris u. u. Roos. **R. 149,** 142
Peptidabbau, Edman. **R. 148,** 110
Peptidketten, Energiefortleitung, Broser u. Lautsch. **R. 149,** 142
Perlon, Verfolgung der Polykondensation durch Messung der Schmelzviskosität und der Lösungsviskosität, Steffens u. Sauerwald. **O. 149,** 73
Perlschnurbilder, Fessler. **R. 148,** 116
Permanent-Viskosimeter nach Leib, Leib. **R. 148,** 120
Permselektive Membrane, elektroosmotischer Wassertransport, Winger, Ferguson u. a. **R. 148,** 94
Pflanzenplasma, antagonistische Wirkung von Mono- und Disacchariden, Kaho. **R. 148,** 180
Pflanzenzellen, Festigkeit der Bindung einiger basischer Farbstoffe in vitalgefärbten —, Flasch. **R. 148,** 180
Pharmazeutische und medizinische Chemie. Rosenmund u. Vogt. **B. 149,** 138
Phasentrennung in Systemen: Polymer-Polymer-Lösungsmittel, Kern. **R. 149,** 139
Phenalfluoron, Sastri. **R. 148,** 119
Phosphorsäure, Ausnutzbarkeit der an Kolloiden sorbierten — durch die Pflanzen. Döring. **R. 149,** 174
Photographische Farbkomponente in Gelatinelösungen, Reaktion, Evva u. Berty. **O. 149,** 10
Photosynthese, Inhibierung, Kok. **R. 149,** 139
Physical Chemistry of the Silicates, Eitel. **B. 148,** 177
Physik dünner Schichten, Mayer. **B. 148,** 85
— der Hochpolymeren, Bd. IV, Stuart. **B. 149,** 131
— der Hochpolymeren, Kunststoffe und Kautschuk, Krum. **T. 149,** 129
Physikalisch-chemisches Rechnen, Fromherz. **B. 149,** 133
Physikalische Methoden in der Biologie, Oster u. Pollister. **B. 149,** 131
Pigmente, Lichtstreuung und Aufhellungsvermögen, Jaenicke. **R. 148,** 126
Pilze, Aminosäurezusammensetzung, Frank. **R. 148,** 179
Plasma-Fibrinogen-Bestimmungsmethoden, Hirsch u. Cattaneo. **R. 149,** 52
Plasma-Fibrinogen, quantitative Bestimmung, Hirsch u. Cattaneo. **R. 148,** 119
Plasma-Proteine, Formaldehyd und Wärme, Ardry u. Elie. **R. 148,** 106
Plasmaviskosität, Reaktions- und Restitutionsphase, Stocker u. Ross. **R. 149,** 148
Polarisationsgrad, Methode zur Messung, Harrington, Johnson u. a. **R. 149,** 167
Poliomyelitisvirus, Dissoziation, Hampton. **R. 148,** 96
Polyacrylnitril-Seide-Fasern, Cates u. White. **R. 149,** 173
Polyadditionen, Diffusion und Gelbildung. Gordon u. Roe. **R. 149,** 140
Poly-alpha, beta, beta-Trifluorostyrol, Livingston. **R. 149,** 164
Polyamide, Hermans. **R. 148,** 115
—, Kristallinität, Sandeman u. Keller. **R. 149,** 62
—, sulfuriert, Champetier u. Khaladji. **R. 148,** 114
—, zyklisch, Konstitution aus Nylon 66, Brown, Hull u. a. **R. 148,** 115
—, zyklisch, zwischenmolekulare Wasserstoffbindungen, Hermans. **R. 148,** 115
Polyamine, Vernetzung, Brandenberger. **R. 149,** 60
Polyaminopolycarbonsäuren, Frost. **R. 149,** 165.
Polyampholyt-Poly-N-Äthylenglycin, neues synthetisches —, Gregor, Gold u. a. **R. 148,** 184
Polyäthylen, Charakterisierung von kurzkettigen Verzweigungen, Harlen, Simpson u. a. **R. 148,** 116
—, Infrarotspektren, Ferguson. **R. 149,** 60
—, Kompressibilitätsverhalten, Nakumura u. Skinner. **R. 148,** 120
—, langkettige Verzweigung und Molekulargewichte, Mussa. **R. 149,** 59
—, UR-Spektrum, Kaiser. **O. 148,** 168
—, Einfluß der Temperatur auf die Vernetzung, energiereiche Strahlung, Black. **R. 149,** 165
—, Fraktionierung, Tung. **R. 149,** 164
—, oxydativer Abbau, Beachell u. Nemphos. **R. 149,** 165
Polyäthylene, Bestimmung des Methylgehaltes, Slowinski, jr., Walter u. a. **R. 148,** 120
—, Gestaltskunde hochkristalliner —, Slichter. **R. 149,** 164
—, Umwandlungstemperaturen zweiter Ordnung, Danusso, Moraglio u. a. **R. 149,** 159
Polyäthylenenterephthalat, spezifische Wärme, Smith u. Dole. **R. 149,** 61
Polyäthylenfilme, Lichtstreuung von orientierten —, Keane, Norris u. a. **R. 148,** 184
Polyäthylen-Folien, gedehnte und getemperte, Orientierung, Kaiser. **O. 149,** 84
Polyäthylenharze, Einfluß von verschiedenen Seitenkettenlängen auf die Kristallinität, Redeny u. Lovell. **R. 149,** 169
Polyäthylen-Kristallite, a-Achsenorientierung, Li, Volungis u. a. **R. 149,** 60
Polyäthylenlösungen in 1-Chloronaphthalin, Lichtstreuung, Moore. **R. 148,** 112
Polyäthylenoxydderivate, Feinstruktur, Kehren u. Rösch. **R. 148,** 103
Polyäthylen-Sphärolite, Claver, jr., Buchdahl u. a. **R. 149,** 61
Polycarbamid, quasistatisches Ziehen, Einfluß von Wärmebehandlung, Yumoto. **R. 149,** 166
Polychlorotrifluoroäthylen, spezifische Volumina von geschmolzenem —, Furuya u. Honda. **R. 149,** 159
Polycystein, Synthese, Sakakiraba u. Tani. **R. 148,** 94
Polyeder-Virus, Vorkommen von Desoxyribonuklease, Yamafuji. **R. 149,** 157
Poly-1,3-Methylen-Indane, II. Friedel-Crafts-Reaktionen mit Polyvinylchlorid, Teyssie u. Smets. **R. 149,** 160

Polyelektrolyte, Bindung von Gegenionen, Wall, Terayama u. a. **R. 149,** 138
—, Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit, Hills, Jakubovic u. a. **R. 148,** 117
— und Ionenaustauscher-Harze, physikalische Chemie, Winter. **R. 148,** 121
—, Modell, Lazare, Sundheim u. a. **R. 148,** 112
— als Koagulantien, Johnson. **R. 149,** 170
—, Übergang vom typischen — zur Polyseife, Strauss, Gershfeld u. a. **R. 149,** 150
Polyester, alkoholische Endgruppen, Kern, Munk u. a. **R. 148,** 114
—, lineare —, Carboxylendgruppen, Kern, Munk u. a. **R. 148,** 114
Polyesterharze, Polymerisationsgeschwindigkeit von Mischungen, Maltha u. Damen. **R. 149,** 170
Poly-γ-benzyl-L-glutamate, Synthese, Blout u. Karlson. **R. 149,** 161
Poly-γ-benzyl-l-glutaminat in verschiedenen Lösungsmitteln, Molekulargewicht, Konfiguration und Assoziation, Doty, Bradbury u. a. **R. 149,** 163
Polykristalline Preßkörper, Dilatation und Kontraktion — unter dem Einfluß von Wärme, Kohler. **R. 149,** 175
Poly-L-Alanin, Röntgenuntersuchungen, Brown u. Trotter. **R. 149,** 153
Polymerassoziationen, III. Aggregation und Assoziation von Styrol-Methacrylsäure-Copolymere, Chang u. Morawetz. **R. 149,** 160
Polymere, amorpher Anteil, Miller u. Willis. **R. 149,** 50
—, Bruch in der Strangformung von amorphen —, Tordell. **R. 149,** 62
—, elektronenaustauschende —, Verplanck u. Cassidy. **R. 148,** 116
— im festen Zustand, Einwirkung von γ-Strahlen, II. Abbau von Polymethacrylsäuremethylester und von Zellulosen, Chapiro. **R. 148,** 185
—, Gewichtsverteilung linearer und vielkettiger —, Katchalski, Gehatia u. a. **R. 148,** 113
—, Kristallisationsmechanismus, Flory u. McIntyre. **R. 148,** 115
—, Mechanismus des radiochemischen Abbaus, Chapiro. **R. 148,** 185
—, teilkristalline, Schmelzbereich, Dole. **R, 148,** 115
—, der 3. Virial-Koeffizient in Lösungen, Kawai. **R. 148,** 93
— Moleküle, Konfiguration, Krigbaum. **R. 149,** 60
—, Abbau von Öl-gestreckten —, Mitchell, Embree u. a. **R. 149,** 169
—, Volumen-Temperatur-Beziehungen bei amorphen —, Martin, Rogers u. a. **R. 149,** 139
Polymerfilme, Bildung freier Radikale, Egerton u. Fitton. **R. 149,** 140
Polymerisate, Gleichgewichtsverteilung der Molekulargewichte in nichtzyklischen —, Harris. **R. 148,** 115
Polymerisation im Fällungsmittel, Magat. **R. 149,** 51
Polymerisation im Fällungsmittel, Kinetik, Durup u. Magat. **R. 148,** 116
—, orientierte, Schildknecht u. Dunn. **R. 149,** 160
Polymerisationsreaktionen, Einfluß von Aktivkohlen, Smith. **R. 149,** 160
Polymerisierte Öle, Fließverhalten, Nakagawa u. Seno. **R. 149,** 176
Polymerlösungen, Diffusion in konzentrierten —, Nishijima u. Oster. **R. 148,** 92
Polymerlösungen, Nichtnewtonsche Viskosität, Apparat zur Bestimmung der Schubabhängigkeit der Viskosität, Kuroiwa. **R. 148,** 184
Polymerschmelzen, Sphärolitwachstum, Burnett u. McDevit. **R. 149,** 61
Polymethacrylate, molekulare Deutung sekundärer Dämpfungsmaxima, Heijboer. **O. 148,** 36
Polymethacrylsäuremethylester, Ultraschall-Abbau, Schmid, Schneider u. a. **O. 148,** 73
Polymethylmethacrylat, dynamisch-mechanische Eigenschaften, Maxwell. **R. 149,** 164
—, thermische Ausdehnung von gestrecktem —, Tjaden u. Protzman. **R. 149,** 164
Polynukleotid, enzymatische Systeme, Beers. **R. 149,** 52
Polynukleotide, chemische Struktur, Markham. **R. 148,** 108
Polypeptide, Infrarot-Untersuchungen, Elliott u. Malcolm. **R. 149,** 155
Polypeptidlösungen, flüssig-kritalline Strukturen, Robinson. **R. 149,** 155
Polyphosphate, Schwietzer. **R. 149,** 143
Polyribonukleotide mit 5′-Phospho-monoester-Endgruppen, Heppel, Ortiz u. a. **R. 149,** 159
Polysaccharide, Herstellung und Fraktionierung, Scott. **R. 148,** 105
Polystyrol, Polytetrafluoräthylen und Polyäthylen, dynamisch-mechanische Eigenschaften, Sauer u. Kline. **R. 148,** 120
— im Glaszustand, thermische und photochemische Prozesse, Wall u. Tryon. **R. 149,** 163
Polystyrollösungen, Verdünnungswärmen, Amaya u. Fujishiro. **R. 148,** 113
Polystyrolprobe, Molekulargewichtsverteilung, Guzmann. **R. 149,** 60
Polyuronsäuren, Braunalgen, Fischer u. Dörfel. **R. 149,** 145
Polyvinylacetatlösungen, Lichtstreuungs- und Viskositätsuntersuchungen, Varadaiah. **R. 148,** 112
Polyvinylalkohol in der Textilindustrie, Kainer. **R. 148,** 124
Polyvinyl-Alkohol-Filme, kristalliner Aufbau, Tadokoro, Seki u. a. **R. 148,** 113
Polyvinylalkohollösung, Verdünnungswärme, Amaya u. Fujishiro. **R. 149,** 60
Polyvinylalkohollösungen, Strukturviskosität, Nakagaki u. Shimazaki. **R. 148,** 113
Polyvinylchlorid, Wechselwirkung zwischen — und Weichmachern, Hartmann. **O. 148,** 30
—, N-Dialkylanilin als Lösungsmittel, Tsuruta u. Furukawa. **R. 149,** 163
—, Struktur, Bier. **T. 149,** 130
—, thermische Chlorwasserstoff-Abspaltung, Hartmann. **O. 149,** 67
Polyvinylester, dielektrische und Ultraschall-Messungen, Thurn u. Wolf. **O. 148,** 16
—, Polyacrylestern und Polyvinyläthern, Thurn u. Wolf. **Berichtig. 148,** 126
Polyvinylsulfonsäure als Katalysator, Kern, Herold u. a. **R. 148,** 114
Poren, Bewertung des genauen ζ-Potentials, Gosh. **R. 148,** 100

Porzellanscherben, Harkort. **R. 149,** 64
Praktische Physik, Kohlrausch. **B. 148,** 177
Prallzerkleinerung in Bergbau-Aufbereitungs- und Hüttenbetrieben, Erfahrungen, Puffe. **R. 149,** 176
Prolinpeptide, Hydrolyseprodukte, Scanes u. Tozer. **R. 149,** 58
Propylenoxyd, Polymerisation, Price, Osgan u. a. **R. 148,** 115
Propylenpolymerisation, Bethea u. Karchmer. **R. 148,** 187
Proteide grüner Blätter, Kanngiesser. **R. 149,** 52
Protein, Einflüsse einwertiger Kationen auf den Aminosäureeinbau, Webster. **R. 149,** 56
Proteine, Cu^{2+}-Bindungsvermögen, Wolff u. Fallab. **R. 148,** 108
—, Wechselwirkung zwischen oberflächenaktiven Agenzien, Aoki u. Hori. **R. 148,** 111
—, Biosynthese, Godin u. Work. **R. 149,** 153
—, Chromatographie, Peterson u. Sober. **R. 149,** 152
—, Elektrophorese, Filterpapier, Monty, Morrison u. a. **R. 149,** 168
—, Heterogenitätsuntersuchungen, Raacke. **R. 149,** 158
— der Seidendrüsen, Infrarot-Spektren und Struktur, Lenormant. **R. 149,** 151
—, Wechselwirkungseigenschaften, Lapp. **R. 149,** 158
Protein-Denaturierung in schwerem Wasser, Mayburg u. Katz. **R. 148,** 108
Proteinkristalle, Untersuchungen, Low, Richards u. a. **R. 149,** 58
Proteinmoleküle, Ladungsverteilung, Hill. **R. 149,** 57
—, Quellung, Hill. **R. 148,** 110
Protein-Sulfhydrylgruppen durch Vitamin B_{12}, Dubnoff u. Barton. **R. 149,** 154
Protein-Synthese, Beteiligung freier Aminosäuren, Loftfield u. Harris. **R. 148,** 97
Proteinsynthese, Beteiligung von freier Aminosäure, Loftfield u. Harris. **R. 148,** 182
Proteintrennung durch Zonenelektrophorese an Stärkegel, modifizierte Methode, Bernfeld u. Nisselbaum. **R. 149,** 167
Pyridin-Nukleotide, Oxydation und Reduktion von — durch gereinigte Chloroplasten, Jagendorf. **R. 149,** 151
Pyrit, Adsorption von Aethylxanthat, Gaudin u. de Bruyn. **R. 148,** 95
Pyrrol, Bildung von Polymeren in nichtpolaren Lösungsmitteln, Josien, Pineau u. a. **R. 149,** 165

Quercetinglykoside der Zwiebel, Herrmann. **R. 148,** 97

Radikal-Polymerisation, Anwendung der Molekular-Orbital-Theorie, Hayashi u. a. **R. 149,** 139
Rauch von $AlCl_3$, $ZnCl_2$ und $CdCl_2$, über Hydratation, Suzuki. **O. 149,** 38
Rayleigh-Verhältnis, Carpenter u. Krigbaum. **R. 149,** 51
Reaktionskinetik der Molekülverzweigung bei Vinylpolymeren, Schulz. **T. 149,** 129
Reaktions-Sintern, Meyer-Hartwig. **R. 148,** 124
Reduktionsglasuren, Zimmermann. **T. 148,** 175
Reibungskoeffizienten in Polymeren, Ferry u. Landel. **O. 148,** 1
Reifengarn und -cord, Einfluß der Temperatur auf die mechanischen Eigenschaften, Illingworth u. Kilby. **R. 148,** 187
Relaxationsspektrum, Beeinflussung des dielektrischen —, Molekülorientierung, Müller u. Huff. **W.K. 148,** 83
Remsens Einleitung in das Studium der Chemie, Reihlen. **B. 148,** 87
Resonanz in der organischen Chemie, Wheland. **B. 148,** 87
Ribonuklease, elektrophoretische Inhomogenität, Hakim. **R. 149,** 58
— mit Nukleinsäure, Grubhofer. **R. 149,** 59
—, Peptide bei der Trypsinhydrolyse von perameisensäure-oxydierter —, Hirs, Moore u. a. **R. 148,** 182
—, Perameisensäure, Hiers. **R. 148,** 182
Ribonukleinsäure aus Tabakmosaikvirus, Struktur, Schuster, Schramm u. a. **R. 149,** 58
— aus Tabakmosaik-Virus, Infektivität, Gierer u. Schramm. **R. 148,** 98
Ribonukleinsäure-Viren, Frisch-Niggemeyer. **R. 149,** 157
Ribonukleoprotein aus Hefe, Chao u. Schachman. **R. 148,** 107
Rinderleber-Arginase, Robbins u. Shields. **R. 149,** 154
Rinderleberkatalase, Aminosäuren, Schnuchel. **R. 149,** 154
—, Eigenschaften, Schnuchel. **R. 149,** 154
Rinderserumalbumin, Verhalten in saurer Lösung, Harrington, Johnson u. a. **R. 148,** 110
—, Gouy-Diffusionsuntersuchungen, Wagner u. Scheraga. **R. 149,** 158
— im sauren Gebiet, Aggregation, Kronman, Stern u. a. **R. 149,** 152
Roger-Adams-Symposium. **B. 148,** 91
Röntgen-Kleinwinkelstreuung, Einfluß der Packungsdichte, Kranjc. **R. 148,** 102
—, Dragsdorf. **R. 149,** 138
Röntgenwinkelstreuung, interpartikuläre Interferenzeffekte, Kratky u. Porod. **R. 148,** 94
Rote Rübe, Farbstoff, Schmidt u. Schönleben. **R. 148,** 97
Ruß, Stabilisierung polymerer Materialien, Szwarc. **R. 149,** 59
—, in polaren und nicht polaren Polymeren, elektrische Eigenschaften, Gross u. Fuoss. **R. 149,** 161
Rußlösungen, Schmelzen, Ueberreiter. **R. 149,** 170

Sauerstoff, galvanische Messung, Dawson u. Buckland. **R. 148,** 119
Schmelzviskosität von Hochpolymeren, Steffens u. Sauerwald. **R. 148,** 144
Schmierfette, Rheologische Untersuchungen, Krause. **R. 148,** 125
Schmutzentfernung durch Geschirrwaschmittel, Leenertz, Pietz u. a. **R. 148,** 189
Schnelldialysator, Stegmann u. Toennies. **R. 148,** 117
Schwingungsdämpfung und Einfriertemperatur an Mischpolymerisaten, Dialer. **Dk. 148,** 66
— und Einfriertemperatur an Mischpolymerisaten, von Engelhardt. **Dk. 148,** 66

Schwingungsdämpfung und Einfriertemperatur an Mischpolymerisaten, Pfeiffer. **Dk. 148,** 66

— und Einfriertemperatur an Mischpolymerisaten, Polymerisatgemische und Lösungen, Jenckel u. Herwig. **O. 148,** 57

—, mechanische und dielektrische — in Hochpolymeren, Thurn. **T. 149,** 130

Sedimentation in paucidispersen Systemen, Thermodynamik, Hooyman. **R. 149,** 139

Sedimentationskoeffizient, Konzentrationsabhängigkeit, Fujita. **R. 149,** 51

Sedimentations-Potentiale, Elton u. Peace. **R. 148,** 101

Seidenfibrin, Kristallstruktur, Warwicker. **R. 149,** 152

Seiden-Fibroin, Röntgen-Analyse, Kratky. **R. 149,** 153

Seiden-Gele, röntgenographische und ultraviolettspektrographische Untersuchungen, Kratky, Schauenstein u. a. **R. 148,** 109

Seife, Wechselwirkung zwischen — und anorganischem Salz, Ter Minassian-Saraga. **R. 149,** 149

Seifen, Bestimmung mittels Ionen-Austauscherharzen, Jenkins. **R. 148,** 190

Seifen, polyoxyäthyliert nichtionisch, kritische Mizellbildungskonzentration, Hsiao, Dunning u. a. **R. 148,** 103

Seifenlösungen, Viskoelastizität in wäßrigen —, Pilpel. **R. 149,** 150

Seifenschäume, zweidimensionale, Kikuchi. **R. 148,** 102

Serin-bildendes Enzymsystem, Reinigung und Eigenschaften, Alexander u. Greenberg. **R. 149,** 157

Serin-Peptide, Untersuchung, Okawa. **R. 149,** 142

Serin- und Threonin-Dehydase, Reinigung und Eigenschaften, Sayre u. Greenberg. **R. 149,** 156

Serotonin, papierchromatographische Bestimmung, Schreier u. Gaedtke. **R. 148,** 97

Serum, polyäthylenige Fettsäuren, Cheftel, Moretti u. a. **R. 148,** 96

Serumalbumin, Adsorption, Bull. **R. 148,** 111

—, Bindung des Testosteron, Levedahl u. Perlmutter. **R. 148,** 99

—, Denaturierungsgeschwindigkeit und Trypsinempfindlichkeit, Gorini u. Audrin. **R. 148,** 109

—, reversible Ausdehnung von — in saurer Lösung, Tanford, Puzzell u. a. **R. 148,** 183

Serum-Albumin, Wasserstoffionen-Gleichgewichte, Tanford, Swanson u. a. **R. 148,** 105

—, Wechselwirkungen von Perfluoro-Oktansäure, Nordby u. Luck. **R. 148,** 106

Serumeiweiß, Fraktionierung, Sober, Gutter u. a. **R. 149,** 57

Serum-Lipoproteine, N-endständige Reste, Avigan, Redfield u. a. **R. 149,** 57

Silber- und Silberjodid-Sole, elektronenmikroskopische Untersuchungen, Ottewil u. Horne. **W. K. 149,** 122

Silicium-Schwefel-Phosphate. **B. 148,** 86

Silicon-Elastomere, Quellung, Hauser, Walker u. a. **R. 149,** 171

Silikagel für aromatische Kohlenwasserstoffverbindungen, Adsorptionskapazität, Mićić. **R. 148,** 180

Silikate und Tonminerale, Schwiete. **T. 148,** 175

—, viskoses Fließen von Kieselsäure, Bockries, Mackenzie u. a. **R. 148,** 124

Silikone und ihre Anwendung in der Textilveredlung, Weltzien u. Hauschild. **R. 148,** 188

—, 3. Mitt. Untersuchungen von Siliziumverlusten, Weltzien u. Hauschild. **R. 148,** 123

—, 4. Mitt. Lösungsmittelimprägnierung, Weltzien u. Hauschild. **R. 148,** 124

Sintermetalle in der Elektrotechnik, Palme. **R. 149,** 175

Sinterwerkstoffe, warmfest und korrosionsbeständig, Benesovsky. **B. 149,** 50

Stabilisierung und Koagulation durch Polyelektrolyte, Heller u. Pugh. **R. 149,** 55

Stabilität von Öl-Stammischungen, Gleichung zur Beschreibung, Taft, Snyder u. a. **R. 149,** 172

Stärke, Perjodat oxydierter —, Sloan, Hofreiter u. a. **R. 149,** 173

— unter der Einwirkung von Zellulose, Veränderlichkeit, Ulmann u. Wendt. **O. 148,** 157

—, Quellungsgrad, das Altbackenwerden von Brot, Hampel. **T. 148,** 174

Stärke-Polymere, Lichtstreuungs- und Viskositätsuntersuchungen, Stacy, Foster u. a. **R. 148,** 107

Stäuben bei hoher Temperatur, First, Graham u. a. **R. 149,** 173

Stickstoff, Bestimmung von 20—100 μ mg-Mengen von organischem —, Exley. **R. 149,** 168

Stofftransport durch die Grenzflächen zweier flüssiger Phasen, Sigwart u. Nassenstein. **R. 149,** 146

Strahlungschemie von KW-Stoff-Polymeren, Miller, Lacton u. a. **R. 149,** 56

Streckbarkeit von Polymerfasern, Theorie der absoluten Reaktionsgeschwindigkeiten, Coleman. **R. 149,** 164

Streuung lamellarer Systeme, Fourier Transformations Methoden, MacEwan. **O. 149,** 96

Strömungsdoppelbrechung vom Geschwindigkeitsgradienten, parabolische Abhängigkeit, Čopič. **R. 149,** 159

Strömungspotential, Bocquet, Sliepcevich u. a. **R. 148,** 101

— von Quarz, Fuerstenau. **R. 149,** 147

Strukturviskosität, Messung und Darstellung, Schurz. **O. 148,** 76

Styrole, sulfonierte, Wiley u. Reed jr. **R. 149,** 162

Styrol-Polymerisation, Untersuchungen mit Schwefel als Inhibitor, Bartlett u. Trifan. **R. 149,** 165

Styrol-Zinnchlorid-Benzol, kationische Polymerisation, Okamura u. Higashimura. **R. 149,** 164

Solanum-Alkaloidglykone, papierchromatographische Trennung, Tuzson. **R. 148,** 186

Sulfonsäure und ihre Beziehungen zu Ionenaustausch-Gleichgewichte, osmotische Aktivitäts-Koeffizienten, Bonner, Holland u. a. **R. 149,** 171

Sulfhydrylgruppen in Proteinen, Lontie u. Beckers. **R. 149,** 59

— in Proteinen, Reaktionsvermögen, Lontie u. Beckers. **R. 149,** 155

Sulfostyrole, Wiley u. Redd. **R. 149,** 62

Suspensionen, Schwebefähigkeit, Milićević. **R. 148,** 181

Suspensionspolymerisation kleiner Tröpfchen, Kaichi. **R. 148,** 113

Sylvin- und Steinsalz-Kristalle, Plastizität, Günther u. Erdmann-Jesnitzer. **R. 148,** 95

Synthetische Emulgatoren, Fiesser, Fiesser, Toromanoff u. a. **R. 149,** 141

System $BaTiO_3$, Gefügeaufbau und dielektrische Eigenschaften, Pfisterer, Heywang u. a. **R. 149,** 174

Tabakmosaikvirus, Anordnung der Ribonukleinsäure, Franklin. **R. 149,** 154

—, elektrophoretische Untersuchungen, Watanabe u. Ui. **R. 149,** 155

—, Struktur, Caspar. **R. 149,** 152

—, weitere Untersuchungen über das Brechen, Rice, Kaesberg u. a. **R. 149,** 153

—, Inaktivierung, Röntgenstrahlen, Lauffer, Trkula u. s. **R. 148,** 111

—, Rolle der Nukleinsäure bei der Wiederherstellung, Fraenkel-Conrat. **R. 148,** 98

Tabak-Mosaik-Virus, Wärmedenaturierung, Hart. **R. 149,** 57

Tabakmosaikviruspräparate, Komponente, Pirie. **R. 149,** 153

Tabakmosaikvirusstämme, Trennung durch kontinuierliche Papierelektrophorese, Zaitlin. **R. 149,** 168

Tabakmosaik-Virus-Teilchen, Natur der schraubenförmigen Rinne, Franklin u. Klug. **R. 148,** 110

Tagungsbericht: Getreidechemiker-Tagung vom 5. bis 7. Juni 1956, Acker. **T. 148,** 174

— Keramische Gesellschaft vom 15.—17. Juni 1956, Gruner. **T. 148,** 175

Technologie und Alchemie, Ganzenmüller. **B. 148,** 177

Technologie und Chemie der synthetischen Fasern aus Polyamiden, Klare. **B. 149,** 137

Teilchengröße und Gitterverzerrung aus Röntgeninterferenzen, Ermittlung, Hauk u. Hummel. **R. 149,** 174

Textilfasern, mechanische Eigenschaften, Meredith. **B. 148,** 89

Textilgewebe, Flammfestigkeit, Reese. **R. 149,** 64

Textilmaterialien, ASTM., **B. 149,** 49

Textilveredlung, Jahrbuch, Meier. **B. 148,** 90

Thermodiffusion von Polymeren, Emery u. Drikkamer. **R. 148,** 92

Thermodynamik der Mischphasen, Haase. **B. 149,** 137

Thermoosmose, Gummimembran, Bearman u. Koenig. **R. 148,** 92

Thixotrope Schutzschicht bei Metallen, Yamaguchi, **W. K. 149,** 125

Tomatenstauden-Virus, Struktur, Caspar. **R. 148,** 98

Ton-Wasser-Systeme, Rheologie, Packter. **O. 149,** 109

Tracer-Methoden, Theorie, Rescigno. **R. 149,** 140

Trennung von Substanzen durch die Verwendung von Stärkesäulen, Lathe u. Ruthoen. **R. 148,** 118

Trennungsenergie und Bindungskonstante, Cotrell. **B. 149,** 133

Trialkyl-Aconitat mit Butadien und einigen Vinyl-Monomeren, Copolymerisation, Marvel u. a. **R. 149,** 164

Triallylphosphat, Emulsionspolymerisation, Frick, Weaver u. a. **R. 149,** 160

Triglyzeridöle, Einfluß intramolekularer Reaktionen, Molekulargewichtsverteilung, Hoeve. **R. 149,** 163

—, thermisch polymerisierte —, Molekulargewichtsverteilung, Hoeve. **R. 149,** 160

Trockensubstanz in mikroskopischen Partikeln, neue Methode zur Bestimmung, Meyer-Arendt. **R. 149,** 167

Trocknung, experimentelle und theoretische Grundlagen, Lykow. **B. 149,** 50

Tropfen, Zerplatzen, Magarvey u. Taylor. **R. 148,** 92

—, Zusammenfließen einer Öl-Wasser-Grenzfläche, Gillespie u. Rideal. **R. 148,** 100

Trypsin und Chymotrypsin, Harnstoff, Harris. **R. 148,** 108

Trypsin-Inhibitoren, Kassell u. Laskowski. **R. 148,** 97

Tryptophan, Stabilität, Hydrolyse-Agenzien, Drèze. **R. 148,** 119

Ultraviolett and Visible Absorption of Spectra, Hershenson. **B. 149,** 137

Ultrazentrifuge, Charakterisierung, Theoretisches, Yphantis u. Waugh. **R. 148,** 93

—, neue Laboratoriumszentrifugen, Wiedemann. **R. 149,** 61

—, Untersuchungen, Ogston. **R. 149,** 53

Ultrazentrifugierung in einem elektrischen Feld, Scheludko. **R. 148,** 93

U-NaF-Schmelze, Fluoreszenzlöschung, Belegišanin. **R. 148,** 178

Uracil-Desoxyribosid, Umwandlung, Friedkin u. Roberts. **R. 149,** 158

Uricase, Reinigung und Eigenschaften, London u. Hudson. **R. 149,** 154

Verteilung der Elemente, Kristallwachstum, Devor. **R. 148,** 94

Via Regia, Nobelpreisträger, Erckmann. **B. 148,** 84

Vinylacetat, Copolymerisation von optisch aktivem Äthyl-2-Methyl-2-Äthyl-2-Butenat, Takebayashi u. Ito. **R. 148,** 113

Vinylbenzoat, Verzweigungsreaktion und Pfropf-Mischpolymerisation, Smets u. Hertoghe. **R. 148,** 185

Vinylidencyanid, VII. Mischpolymerisation, Gilbert, Miller u. a. **R. 149,** 162

Vinylpolymerisation, Bestimmung der Auflösungsgeschwindigkeit, Bamford, Jenkins u. a. **R. 149,** 163

—, Kettenabbruch durch Metallsalze, Collinson u. Dainton. **R. 149,** 165

Vinyl-Polymerisation, durch γ-Strahlen angeregte —, Ballantine, Glines u. a. **R. 148,** 116

Vinyl-Weichmacher, Flüchtigkeit, Frissell. **R. 149,** 170

Virial-Koeffizient, Lösungen von Polymeren, Fleming, Peacocke u. a. **R. 148,** 178

Viren, Struktur kleiner —, Crick u. Watson. **R. 148,** 98

Viruspräparation, Anwendung von Ionenaustauschern, 1. Mitt. Der Einfluß der Austauschereigenschaften, Matheka u. Armbruster. **R. 148,** 98

—, Anwendung von Ionenaustauschern, 2. Mitt. Fraktionierung von Influenza-Virus, Matheka u. Armbruster. **R. 148,** 98

Viskoelastische Eigenschaften von Fasern, Einfluß von Kristallisation und Recken, Tokita. **R. 149,** 173

Visko-elastische Systeme, Leiterstrukturen, Gross u. Fuoss. **R. 148,** 93

Viskosimetrie, Nomenklatur, Menčik. **R. 149,** 140

Vitalchemie, Grundlagen der allgemeinen —. Bd. I. Physikalische Grundlagen. Bd. II. Physikalisch-chemische Grundlagen, Linser. **B. 149,** 136

Voral-Rubber, Stavely u. Coworkers. **R. 149,** 171

Vulkanisate, I., Mullins. **R. 148,** 122

Vulkanisation von wärmehärtenden Harzen. Cure of Thermosetting Resins. **R. 148,** 120

Vulkanisation des Naturkautschuks, Verbindungen der Thiuramreihe, Scheele. **T. 149,** 130

Wachstumshormon an Zellulose-Derivaten, Chromatographie, Ellis u. Simpson. **E. 149,** 156

Waschmittel, Weeks. **B. 149,** 50

—, kontinuierliches Verfahren zur Herstellung, Huber, jr., Baker u. a. **R. 148,** 126

—, synthetische — aus tierischen Fetten, Stirton, Maurer u. a. **R. 149,** 64

Waschmittelmizellen, Stabilität, Reich. **R. 149,** 149

Wash-Primer als Metall-Vorbehandlung, Sarx. **R. 149,** 175

Wasser, Jahrbuch, **B. 149,** 49

Wasserstoffperoxyd, katalytische Zersetzung durch denaturiertes Fibrin, Kasein und Albumin, Thiele u. Ax. **O. 149,** 20

Weizen, neuere Forschungen, Anderson. **T. 148,** 174

Windpocken, Papierelektrophorese-Studien, Krishnamurthy. **R. 148,** 97

Wolle, Bestimmung der SH-Gruppen, I. Versuche an unbehandelten Fasern, II. Versuche an superkontraktierten und pulverisierten Fasern, Burley. **R. 148,** 187

—, Brückenreaktion von 1.5-Difluor-2.4-dinitrobenzol, Zahn u. Meienhöfer. **R. 148,** 123

Wolle, Sorption von Wasser, Windle. **R. 149,** 172

Wollkeratin, Vernetzung von Rinderblutplasmaalbumin u. —, Moore u. Ward. **R. 149,** 172

—, Reaktion von — mit Alkali, Blackburn u. Lee. **R. 148,** 109

Xanthin-Oxydase, Stabilisierung, Bergel u. Bray. **R. 149,** 143

Z s. auch C

Zellforschung, Küster. **B. 149,** 138

Zellulose, Säurehydrolyse, Daruwalla u. Nabar. **R. 148,** 183

— und Zellulosederivate, Ott, Spurlin u. a. **B. 148,** 177

Zellulosefasern, heterogene Säurehydrolyse, Imergut u. Ranby. **R. 149,** 172

Zellulosefaserstrukturen, Verhornungserscheinungen, Jayme u. Hunger. **R. 148,** 123

Zellulose-Lösungen, Lichtstreuungsmessungen, Choudhury u. Frank. **R. 148,** 182

Zellulosenitrat, reversible Assoziation von — in Äthanol, Newman, Krigbaum u. a. **R. 148,** 105

Zellulosenitrat-Isophoron, Viskositäten und dynamisch-mechanische Eigenschaften, Plazek u. Ferry. **R. 148,** 105

Zellulose-Studien, Geschwindigkeit des Abbaus, Martin u. Pascu. **R. 148,** 187

Zellulosetributyrat-Dimethylphthalat, dynamisch-mechanische Eigenschaften, Landel u. Ferry. **R. 148,** 105

Zellulose-Wasser-Salz, System, Neale u. Williamson. **R. 149,** 58

Zement, Untersuchung mit der Differentialthermoanalyse, Lommatsch. **R. 148,** 189

Zerebrospinale Flüssigkeit, Press. **R. 149,** 53

Zinkoxyd, hydratisiert, Tewari. **O. 149,** 65

Zinkschichten, Eigenschaften flammgespritzter —, Gebhardt u. Seghezzi. **R. 149,** 175

Zonen-Elektrophorese in Zellulose-Säulen, Flodin u. Kupke. **R. 149,** 166

Zucker, C^{14} markierter —, Goodman, Weil u. a. **R. 148,** 112

Zuckergemische, Papierchromatographie, Jayme u. Knolle. **R. 148,** 116

Für die Schriftleitung verantwortlich: Für Originalarbeiten Prof. Dr. F. H. Müller, Marburg/Lahn und für Referate und Berichte Prof. Dr. Joachim Stauff, Frankfurt/M.
Anzeigenverwaltung: Dr. Karl Niedermeyer, Frankfurt a. M.-West, Georg-Speyer-Straße 76
Verlag von Dr. Dietrich Steinkopff, Darmstadt, Holzhofallee 35
Satz und Druck: Ifi-Druck, Werk- und Kunstdruck-GmbH., Mainz

BELLAMY

Ultrarot-Spektrum und chemische Konstitution

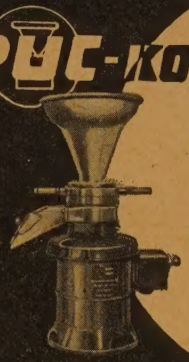
Übersetzt von Dr. W. Brügel, Ludwigshafen

XVI, 300 Seiten mit 35 Abb. 1955. Ganzln. DM 24,—

Ausführlicher Prospekt auf Wunsch

Dr. Dietrich Steinkopff, Darmstadt

PUC-KOLLOIDMÜHLEN



lösen auch Ihre Feinstzerkleinerungs-, Emulgier-, Homogenisier-, Dispergier- und Extraktionsprobleme.

Äußerste Feinheit!
Hohe Stundenleistung!
Gute Rentabilität!

KOLLOIDTECHNIK
PROBST & CLASS GMBH RASTATT/BADEN

Einbanddecken

für **Kolloid-Zeitschrift** in Ganzleinen mit Präge für die Bände 148 und 149 (jeweils 2 Bände für einen Einband)

sind lieferbar

Preis DM 3,50
zuzüglich Portospesen

Verlag von Dr. Dietrich Steinkopff
Darmstadt · Holzhofallee 35

HELLMA Glastechnische Werkstätten
G · M · B · H · MÜLLHEIM (BADEN)

Spezialität **Küvetten** jeder Art, säurebeständig verschmolzen, in höchster Präzision, aus Glas, Spezialgläser und Quarzglas, für Photo- und Spektrophotometrie, sowie verwandte Gebiete

---

Die Kolloid-Zeitschrift erscheint ab 1. 1. 1957 monatlich in 1 Heft zu 96 Druckseiten, 2 Hefte bilden einen Band. Preis des Bandes DM 24,—. Jährlich erscheinen 6 Bände. Die Mitglieder der Kolloid-Gesellschaft erhalten die Kolloid-Zeitschrift zum Vorzugspreis mit 20% Ermäßigung. Die Zeitschrift wird automatisch zur Fortsetzung weiter geliefert, sofern nicht vier Wochen vor Schluß des Berechnungszeitraumes eine Abbestellung vorliegt. Die Zeitschrift ist durch alle Buchhandlungen des In- und Auslandes sowie durch den Verlag zu beziehen. — Alle geschäftlichen Mitteilungen werden an den **Verlag Dr. Dietrich Steinkopff, Darmstadt, Holzhofallee 35,** Telefon 2966, erbeten. Schriftverkehr betr. Anzeigen ist direkt mit der **Anzeigenverwaltung Dr. Karl Niedermeyer, Frankfurt a. M.-West,** Georg-Speyer-Straße 76, Fernruf 775036 (Postscheckkonto Frankfurt a. M. 19383) zu führen.

Zahlungen für den Verlag Dr. Dietrich Steinkopff, Darmstadt, können auf nachstehende Konten geleistet werden: Postscheckkonto Frankfurt/M. Nr. 95697, Süddeutsche Bank Darmstadt Nr. 46626

Abkürzung des Titels dieser Zeitschrift für Literaturnachweise: Kolloid-Z.

FEB 21 1957

THE FARADAY SOCIETY

A General Discussion on

The Molecular Mechanism of Rate Processes in Solids (Involving Mass Transfer)

will be held in Amsterdam from 15th–17th April, 1957

The Discussion which is being held in conjunction with the Koninklijke Nederlandse Chemische Vereniging will be resticted to the following aspects:

I. Relaxation processes (including dielectric, electrical and mechanical relaxation).

II. Steady-state processes not involving lattice re-arrangement.

III. Steady-state processes involving lattice re-arrangement, with and without chemical transformation.

The emphasis throughout will be on molecular mechanisms involving mass transfer. Work merely leading to phenomenological conclusions or concerned solely with interaction energy effects (e.g., proton or paramagnetic relaxation) will, in general, not be included. Similarly, in Section III, the primary interest will be in isolating migration processes and, because of their wide scope, those of purely metallographical processes or involving silicate chemistry, will not be encouraged. It is also planned to omit as specific topics the decomposition of organic solids and the photographic process *per se*.

Full particulars will be available in due course from The Secretary,

The Faraday Society, 6 Gray's Inn Square, London, W.C. 1